

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 9月29日

出 願 番 号
Application Number: 特願2000-298832

出 願 人
Applicant(s): 日産自動車株式会社

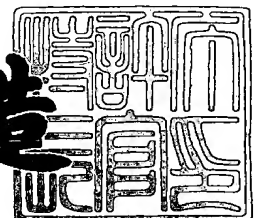


RECEIVED
JAN-9 2002
TC 3700 MAIL ROOM

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3088989

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM00-00139

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/20

【発明の名称】 排気ガス浄化システム

【請求項の数】 25

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 山本 伸司

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 金坂 浩行

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 小野寺 仁

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 花木 保成

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 菅 克雄

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】 森田 博

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 平本 純章

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 金子 浩昭

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-3357-5155

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第300265号

【出願日】 平成11年10月21日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第347290号

【出願日】 平成11年12月 7日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第356436号

【出願日】 平成11年12月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃焼器の排気ガス流路に配置された NO_x 浄化触媒の上流に、水素富化手段を配置して成る排気ガス浄化システムであって、

上記 NO_x 浄化触媒が窒素酸化物 (NO_x) を浄化する際、上記水素富化手段が水素富化を実行し、排気ガス中の水素濃度 $[\text{H}_2]$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]$ が、次の①式及び②式

$$[\text{H}_2 / \text{TR}]_d > [\text{H}_2 / \text{TR}]_u \cdots \text{①}$$

$$[\text{H}_2 / \text{TR}]_d \geq 0.3 \cdots \text{②}$$

(式中の $[\text{H}_2 / \text{TR}]_u$ は上記水素富化手段の水素富化実行前又は上流での水素濃度 $[\text{H}_2]_u$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_u$ の比、 $[\text{H}_2 / \text{TR}]_d$ は上記 NO_x 浄化触媒の入口での水素濃度 $[\text{H}_2]_d$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_d$ の比を示す) で表される関係を満足するように運転されることを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項 2】 上記 NO_x 浄化時における NO_x 浄化触媒の入口での水素濃度と全還元成分濃度の比 $[\text{H}_2 / \text{TR}]_d$ において、

水素濃度 $[\text{H}_2]_d$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_d$ 中の一酸化炭素濃度 $[\text{CO}]_d$ との比率が、 $[\text{H}_2 / \text{CO}]_d > 1$ であることを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 3】 上記水素富化手段が、燃焼ガス及び／又は排気ガス中において、水素を生成する手段、水素以外の還元成分を減少させる手段、水素消費を抑制する手段、或いは燃焼ガス及び／又は排気ガス中に水素を導入する手段、並びにこれらの任意の組合せであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 4】 上記燃焼ガス及び／又は排気ガス中において水素を生成する手段が、少なくとも 1 種の貴金属を含有する水素生成触媒、及び／又は上記内燃機関の燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火時期若しくは吸排気弁の開閉タイミング及びこれらの任意の組合せを制御する燃焼制御手段であることを特徴とす

る請求項 3 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 5】 上記燃焼ガス及び／又は排気ガス中において水素以外の還元成分を減少させる手段が、ジルコニウム酸化物を含有する CO・炭化水素（HC）の選択酸化触媒であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 6】 上記燃焼ガス及び／又は排気ガス中において水素消費を抑制する手段が、固体酸性のジルコニウム酸化物を含有する触媒であることを特徴とする請求項 3～5 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 7】 上記燃焼ガス及び／又は排気ガス中に水素を導入する手段が、炭化水素系燃料と空気を用いて生成した水素含有ガスを上記排気ガス流路の外部から供給する手段であることを特徴とする請求項 3～6 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 8】 上記水素含有ガスの外部供給手段が、炭化水素系燃料から水素含有ガスを生成する反応を促進する触媒と、炭化水素系燃料及び空気の供給を行う供給手段を備えることを特徴とする請求項 7 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 9】 上記水素含有ガス生成触媒の上流に酸素濃度を検出する酸素濃度検出手段、下流にこの触媒の温度を検出する温度検出手段を有し、この触媒の温度に応じて、炭化水素系燃料及び空気の供給量を制御することを特徴とする請求項 8 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 10】 上記水素含有ガス生成触媒の温度が所定温度より低い場合、酸素濃度を高めるように、炭化水素系燃料の供給量を減少し、空気の供給量を増加させる制御を行うことを特徴とする請求項 8 又は 9 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 11】 上記水素含有ガスの外部供給手段が、炭化水素系燃料と排気ガス及び熱を用いて水素含有ガスを生成することを特徴とする請求項 7～10 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 12】 上記水素含有ガスの外部供給手段が、生成した水素含有ガスを一時的に貯蔵する手段を有することを特徴とする請求項 7～11 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 13】 内燃機関の燃焼系に請求項 4 記載の燃焼制御手段を設置し、その排気ガス流路に配置された NO_x 浄化触媒の上流に、請求項 4 記載の水素生成触媒、請求項 5 記載の $\text{CO} \cdot \text{HC}$ 選択酸化触媒、請求項 6 記載の固体酸性ジルコニウム酸化物含有触媒又は請求項 7～12 のいずれか 1 つの項に記載の水素含有ガスの外部供給手段及びこれらの任意の組合せに係る水素富化手段を配置して成り、

上記 NO_x 浄化触媒が NO_x を浄化する際、上記水素富化手段が水素富化を実行し、排気ガス中の水素濃度 $[\text{H}_2]$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]$ が、次の①式及び②式

$$[\text{H}_2/\text{TR}]_d > [\text{H}_2/\text{TR}]_u \cdots \textcircled{1}$$

$$[\text{H}_2/\text{TR}]_d \geq 0.3 \cdots \textcircled{2}$$

(式中の $[\text{H}_2/\text{TR}]_u$ は上記水素富化手段の水素富化実行前又は上流での水素濃度 $[\text{H}_2]_u$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_u$ の比、 $[\text{H}_2/\text{TR}]_d$ は上記 NO_x 浄化触媒の入口での水素濃度 $[\text{H}_2]_d$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_d$ の比を示す) で表される関係を満足するように運転されることを特徴とする多段階制御型の排気ガス浄化システム。

【請求項 14】 上記 NO_x 浄化時における NO_x 浄化触媒の入口での水素濃度と全還元成分濃度の比 $[\text{H}_2/\text{TR}]_d$ において、

水素濃度 $[\text{H}_2]_d$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_d$ 中の一酸化炭素濃度 $[\text{CO}]_d$ との比率が、 $[\text{H}_2/\text{CO}]_d > 1$ であることを特徴とする請求項 13 記載の多段階制御型の排気ガス浄化システム。

【請求項 15】 上記 $\text{CO} \cdot \text{HC}$ 選択酸化触媒が、 H_2 生成機能を有し、ロジウムとジルコニウム酸化物を含有し、このジルコニウム酸化物が、アルカリ土類金属を含有し、その組成が、次の一般式③

$$[\text{X}]_a \text{Zr}_b \text{O}_c \cdots \textcircled{3}$$

(式中の X は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種のアルカリ土類金属、a 及び b は各元素の原子比率、c は X 及び Zr の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす) で表されること

を特徴とする請求項 5 ～ 1 4 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 6】 上記 CO・HC 選択酸化 H₂ 生成触媒が、更にパラジウムとセリウム酸化物を含有し、全パラジウム量の 2 0 ～ 8 0 % がこのセリウム酸化物に担持されていることを特徴とする請求項 1 5 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 7】 上記固体酸性ジルコニウム酸化物を含有する触媒が白金を含有し、この固体酸性ジルコニウム酸化物が、チタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有し、その組成が次の一般式④

$$[Y]_d Z_r e O_f \cdots \textcircled{4}$$

(式中の Y はチタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、d 及び e は各元素の原子比率、f は Y 及び Z_r の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、d = 0. 0 1 ～ 0. 5、e = 0. 5 ～ 0. 9 9、d + e = 1 を満たす) で表され、全白金量の 1 0 ～ 3 0 % が上記ジルコニウム酸化物に担持されていることを特徴とする請求項 6 ～ 1 6 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 8】 上記水素生成触媒が、燃焼ガス及び／又は排気ガス中の H₂ と CO から水素を生成する機能を有する触媒であることを特徴とする請求項 4 ～ 1 7 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

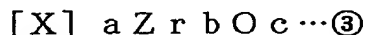
【請求項 1 9】 上記水素生成触媒が、上記排気ガス流路の上流側に H₂ と CO を酸化し且つ酸素を低減する触媒成分、下流側に水素を生成する触媒成分を配置して成り、この下流側の水素生成触媒成分が接触する酸素が低減されることを特徴とする請求項 1 8 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 2 0】 上記上流側の H₂・CO 酸化－酸素低減触媒成分が、パラジウム及び／又は白金とアルミナを含有し、このパラジウム及び／又は白金の含有量が、触媒体積当たり 0. 1 ～ 5 0 g / L であることを特徴とする請求項 1 9 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 2 1】 上記下流側の水素生成触媒成分が、ロジウムとジルコニウム酸化物を含有し、このロジウムの含有量が触媒体積当たり 0. 1 ～ 5 0 g / L

、ジルコニウム酸化物の含有量が触媒体積当たり 1 0 ～ 3 0 0 g / L であることを特徴とする請求項 1 9 又は 2 0 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 2 2】 上記ジルコニウム酸化物が、アルカリ土類金属を含有し、その組成が、次の一般式③



(式中の X は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種のアルカリ土類金属、a 及び b は各元素の原子比率、c は X 及び Z r の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす) で表されることを特徴とする請求項 2 1 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 2 3】 上記排気ガスの組成を、Z 値が断続的に 1.0 以下の還元成分過剰雰囲気 (リッチ雰囲気) になるように制御して、上記水素生成触媒による水素の生成効率を向上させることを特徴とする請求項 1 8 ～ 2 2 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム

【請求項 2 4】 上記 NO_x 浄化触媒が、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 2 3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム

【請求項 2 5】 上記 NO_x 浄化触媒が、少なくともロジウムを含む触媒であって、 $260 \sim 380^\circ C$ の排気ガスを浄化し得ることを特徴とする請求項 1 ～ 2 4 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関や燃焼器等から排出される排気ガスを浄化するシステムに係り、特に、水素を有効に利用して排気ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を高効率で浄化する浄化システムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）及び窒素酸化物（NO_x）等を浄化する触媒やシステムとしては、理論空燃比で働く三元触媒やこれを用いた排気浄化システムが知られている。また、内燃機関の排気ガスが酸素過剰の時のように、窒素酸化物の浄化が三元触媒では不可能な場合の窒素酸化物の浄化方法としては、特許掲載第2600429号公報に開示されているように、排気ガスが酸素過剰の時にNO_xを吸収させ、吸収させたNO_xをNO_x吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させて放出させ、浄化处理するという浄化システムが用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、かかる三元触媒を用いた排気ガス浄化システムでのNO_x浄化や、特許掲載第2600429号公報に記載されているような浄化システムで吸収させたNO_xを放出して浄化する際には、還元成分（還元成分、還元性ガス）としてHCとCOを用いており、これらの従来技術では、NO_x浄化反応を進行させるためにはHCとCOを連続的に又は間欠的にNO_x浄化触媒に供給してやる必要がある。

このため、NO_x以外のHCやCOをも十分に浄化して良好な排気ガス浄化を実現するには、NO_x浄化触媒でのNO_xの浄化反応で消費されなかった未浄化分のHC及びCOを浄化する必要があり、この対応策としては、NO_x浄化触媒上で同時に酸化反応を進行させて浄化させるか、NO_x浄化触媒の後段に三元触媒等を配置して浄化する方法がある。

【0004】

しかしながら、かかる対応策では、NO_x浄化触媒やNO_x浄化触媒の後段の三元触媒が排気流路のエンジンから離れた位置に配置されるため、排気ガスの排気温度が低下してしまい、HC及びCOの十分な浄化性能が得られず、特にエンジン始動直後に排出されるHC及びCO成分の浄化が困難であるという課題があった。

また、上述の如く、吸収させたNO_xを放出させて浄化处理する際に、排気ガ

ス中のHC及びCO成分を増加させて酸素濃度を低下させると、酸素過剰走行ができなくなり、これによる燃費向上効果が十分には得られなくなるという課題もあった。

【0005】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、しかも未浄化で排出されるHC及びCOを著しく低減し、特にエンジン始動直後の低温時に排出されるHC及びCOを効率良く浄化でき、エンジン始動直後から定常走行時まで高い効率でNOxを浄化処理できる、排気ガス浄化システムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定の水素富化手段を用い、NOx浄化触媒に流入する還元成分の組成、特に還元成分中のH₂の組成比やCO/H₂比を制御し、かかる制御を行った排気ガスをNOx浄化触媒に供給することにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の排気ガス浄化システムは、燃焼器の排気ガス流路に配置されたNOx浄化触媒の上流に、水素富化手段を配置して成る排気ガス浄化システムであって、

上記NOx浄化触媒が窒素酸化物（NOx）を浄化する際、上記水素富化手段が水素富化を実行し、排気ガス中の水素濃度〔H₂〕と全還元成分濃度〔TR〕が、次の①式及び②式

$$[H_2/TR]_d > [H_2/TR]_u \cdots \textcircled{1}$$

$$[H_2/TR]_d \geq 0.3 \cdots \textcircled{2}$$

（式中の〔H₂/TR〕_uは上記水素富化手段の水素富化実行前又は上流での水素濃度〔H₂〕_uと全還元成分濃度〔TR〕_uの比、〔H₂/TR〕_dは上記NOx浄化触媒の入口での水素濃度〔H₂〕_dと全還元成分濃度〔TR〕_dの比を示す

) で表される関係を満足するように運転されることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

また、本発明の排気ガス浄化システムの好適形態は、上記 NO_x 浄化時における NO_x 浄化触媒の入口での水素濃度と全還元成分濃度の比 $[\text{H}_2 / \text{TR}]_d$ において、

水素濃度 $[\text{H}_2]_d$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_d$ 中の一酸化炭素濃度 $[\text{CO}]_d$ との比率が、 $[\text{H}_2 / \text{CO}]_d > 1$ であることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記水素富化手段が、燃焼ガス及び／又は排気ガス中において、水素を生成する手段、水素以外の還元成分を減少させる手段、水素消費を抑制する手段、或いは燃焼ガス及び／又は排気ガス中に水素を導入する手段、並びにこれらの任意の組合せであることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態では、上記燃焼ガス及び／又は排気ガス中において水素を生成する手段が、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属を含有する水素生成触媒、及び／又は上記内燃機関の燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火時期若しくは吸排気弁の開閉タイミング及びこれらの任意の組合せを制御する燃焼制御手段であることが望ましい。

また同様に、上記燃焼ガス及び／又は排気ガス中において水素以外の還元成分を減少させる手段としては、ジルコニウム酸化物を含有する $\text{CO} \cdot \text{HC}$ の選択酸化触媒が望ましく、上記燃焼ガス及び／又は排気ガス中において水素消費を抑制する手段としては、固体酸性のジルコニウム酸化物を含有する触媒が好ましい。

更には、上記燃焼ガス及び／又は排気ガス中に水素を導入する手段として、炭化水素系燃料と空気を用いて生成した水素含有ガスを上記排気ガス流路の外部から供給する手段を用いることができる。

【 0 0 1 1 】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態では、上記水素含有ガス

の外部供給手段が、炭化水素系燃料から水素含有ガスを生成する反応を促進する触媒と、炭化水素系燃料及び空気の供給を行う供給手段を備え、この場合、上記水素含有ガス生成触媒の上流に酸素濃度を検出する酸素濃度検出手段、下流にこの触媒の温度を検出する温度検出手段を有し、この触媒の温度に応じて、炭化水素系燃料及び空気の供給量を制御することが望ましい。

また、上記水素含有ガス生成触媒の温度が所定温度より低い場合、酸素濃度を高めるように、炭化水素系燃料の供給量を減少し、空気の供給量を増加させる制御を行ってもよい。

【 0 0 1 2 】

本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記水素含有ガスの外部供給手段が、炭化水素系燃料と排気ガス及び熱を用いて水素含有ガスを生成することを特徴とし、また、上記水素含有ガスの外部供給手段が、生成した水素含有ガスを一時的に貯蔵する手段を有することを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

更にまた、本発明の他の排気ガス浄化システムは、多段階制御型の排気ガス浄化システムに係るものであり、内燃機関の燃焼系に上記の燃焼制御手段を設置し、その排気ガス流路に配置された NO_x 浄化触媒の上流に、上記の水素生成触媒、上記の $\text{CO} \cdot \text{HC}$ 選択酸化触媒、上記の固体酸性ジルコニウム酸化物含有触媒又は上述の如き水素含有ガスの外部供給手段及びこれらの任意の組合せに係る水素富化手段を配置して成り、

上記 NO_x 浄化触媒が NO_x を浄化する際、上記水素富化手段が水素富化を実行し、排気ガス中の水素濃度 $[\text{H}_2]$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]$ が、次の①式及び②式

$$[\text{H}_2 / \text{TR}]_d > [\text{H}_2 / \text{TR}]_u \cdots \textcircled{1}$$

$$[\text{H}_2 / \text{TR}]_d \geq 0.3 \cdots \textcircled{2}$$

(式中の $[\text{H}_2 / \text{TR}]_u$ は上記水素富化手段の水素富化実行前又は上流での水素濃度 $[\text{H}_2]_u$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_u$ の比、 $[\text{H}_2 / \text{TR}]_d$ は上記 NO_x 浄化触媒の入口での水素濃度 $[\text{H}_2]_d$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_d$ の比を示す)で表される関係を満足するように運転されることを特徴とする。

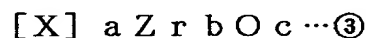
【0014】

また、本発明の他の排気ガス浄化システムの好適形態でも、上記NO_x浄化時におけるNO_x浄化触媒の入口での水素濃度と全還元成分濃度の比 [H₂/TR] dにおいて、

水素濃度 [H₂] dと全還元成分濃度 [TR] d中の一酸化炭素濃度 [CO] dとの比率が、[H₂/CO] d > 1であることが望ましい。H₂とCOの濃度の比率が[H₂/CO] d > 1であると、排気ガスが低温時（例えば200℃以下）においても、触媒成分である貴金属の表面にCOが吸着被毒し難く、H₂が貴金属表面につき易くなり、NO_x浄化性能が更に向上する。

【0015】

更に、本発明の排気ガス浄化システム及び多段階制御型の浄化システムの好適形態は、上記CO・HC選択酸化触媒が、H₂生成機能を有し、ロジウムとジルコニウム酸化物を含有し、このジルコニウム酸化物が、アルカリ土類金属を含有し、その組成が、次の一般式③



（式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種のアルカリ土類金属、a及びbは各元素の原子比率、cはX及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、a = 0.01～0.5、b = 0.5～0.99、a + b = 1を満たす）で表されることを特徴とする。

この場合、上記CO・HC選択酸化H₂生成触媒が、更にパラジウムとセリウム酸化物を含有し、全パラジウム量の20～80%がこのセリウム酸化物に担持されていることが望ましい。

【0016】

また、本発明の排気ガス浄化システム及び多段階制御型の浄化システムの他の好適形態は、上記固体酸性ジルコニウム酸化物を含有する触媒が白金を含有し、この固体酸性ジルコニウム酸化物が、チタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有し、その組成が次の一般式④

[Y] d Z r e O f ...④

(式中のYはチタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、d及びeは各元素の原子比率、fはY及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $d = 0.01 \sim 0.5$ 、 $e = 0.5 \sim 0.99$ 、 $d + e = 1$ を満たす)で表され、全白金量の10～30%が上記ジルコニウム酸化物に担持されていることを特徴とする。

【0017】

更に、本発明の排気ガス浄化システム及び多段階制御型の浄化システムの更に他の好適形態は、上記水素生成触媒が、燃焼ガス及び／又は排気ガス中のHCとCOから水素を生成する機能を有する触媒であることを特徴とする。

この場合、上記水素生成触媒が、上記排気ガス流路の上流側にHCとCOを酸化し且つ酸素を低減する触媒成分、下流側に水素を生成する触媒成分を配置して成り、この下流側の水素生成触媒成分が接触する酸素が低減されるようにすることが望ましい。また、上記上流側のHC・CO酸化－酸素低減触媒成分が、パラジウム及び／又は白金とアルミナを含有し、このパラジウム及び／又は白金の含有量が、触媒体積当たり0.1～50g/Lであることが好ましい。

更に、上記下流側の水素生成触媒成分が、ロジウムとジルコニウム酸化物を含有し、このロジウムの含有量が触媒体積当たり0.1～50g/L、ジルコニウム酸化物の含有量が触媒体積当たり10～300g/Lであることが望ましく、上記ジルコニウム酸化物としては、アルカリ土類金属を含有し、その組成が、上記一般式③で表されるものを用いることが好ましい。

【0018】

更にまた、本発明の排気ガス浄化システム及び他の排気ガス浄化システムにおいては、上記排気ガスの組成を、Z値が断続的に1.0以下の炭化水素過剰雰囲気（リッチ雰囲気）になるように制御して、上記水素生成触媒による水素の生成効率を向上させることが好適である。

【0019】

また、本発明の本発明の排気ガス浄化システム及び他の排気ガス浄化システムの好適形態は、上記NO_x浄化触媒が、白金、パラジウム及びロジウムから成る

群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものを含有することを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の排気ガス浄化システムについて詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を表すものとする。

上述の如く、本発明の排気ガス浄化システムは、内燃機関の排気ガス流路に配置された NO_x 浄化触媒の上流に特定の水素富化手段を配置して成り、この水素富化手段によって、該 NO_x 浄化触媒に水素富化に係る特定のガス組成を有する燃焼ガスや排気ガスを供給し、 NO_x の浄化処理を行う。

【 0 0 2 1 】

ここで、水素富化手段としては、燃焼ガス及び／又は排気ガス中の水素濃度（存在比率）を増大し得る手段であればよいが、

- （a）燃焼ガス及び／又は排気ガス中で水素を生成する手段、
 - （b）燃焼ガス及び／又は排気ガス中で水素以外の還元成分を減少させる手段、
 - （c）燃焼ガス及び／又は排気ガス中で水素消費を抑制する手段、及び
 - （d）燃焼ガス及び／又は排気ガス中に水素を導入する手段、
- の 4 つの形式に分類することができ、（a）～（c）の手段は対象とする内燃機関の燃焼ガスや排気ガスのガス流路などに設置される（内部系）のに対し、（d）の手段は該ガス流路外に設置される（外部系）。

なお、本発明の浄化システムでは、これらの水素富化手段を単独で又は任意に組み合わせて用いることができる。

【 0 0 2 2 】

また、上述の水素富化手段において、（a）の水素生成手段は、燃焼ガスや排気ガス中で水素を生成し、該ガス中に存在する水素量自体を増加させて積極的に水素濃度を増大し、（b）の還元成分減少手段は、該ガス中の HC や CO 等の還元成分を選択的に（又は水素よりも優位に）減少させ、該ガス中での水素存在比率を増加させて消極的に水素濃度を増大し、（c）の水素消費抑制手段は、該ガ

ス中での水素の消費比率を他のガス成分の消費比率よりも低減し、該ガス中での水素存在比率を増加させて消極的に水素濃度を増大し、(d)の水素導入手段は、該ガス流路の外部から水素又は水素含有ガスを供給して、該ガス中の水素存在量自体を増加させて積極的に水素濃度を増大する。

【 0 0 2 3 】

更に、上述した(a)～(d)の水素富化手段の具体例を挙げると、(a)の水素生成手段には、ロジウム等の貴金属を含有する水素生成触媒(触媒系)と、燃料噴射タイミングや点火時期などに関する燃焼制御手段(燃焼系)があり、(b)の還元成分減少手段としては、CO・HC選択酸化触媒(触媒系)、(c)の水素消費抑制手段としては、固体酸性酸化物を含有する触媒(触媒系)を挙げることができる。また、(d)の水素導入手段としては、炭化水素燃料と空気と触媒を利用した水素含有ガス供給装置や水素ポンペ(外部系)がある。

【 0 0 2 4 】

上述の如く、これらの水素富化手段の組合せは任意に行うことができるが、通常は1種類の水素富化手段を用いれば十分である。

なお、好適な組合せとしては、燃焼制御手段(燃焼系)と、水素生成触媒、HC・CO選択酸化触媒や固体酸性酸化物含有触媒(触媒系)との組合せ、触媒系と水素含有ガス供給装置(外部系)との組合せなどを挙げることができる。

また、触媒系の水素富化手段である水素生成触媒、CO・HC選択酸化触媒及び固体酸性酸化物含有触媒については、実使用において併用することが多く、更には、これらのうちの2者又は3者の機能を併有する触媒を使用してもよい。

なお、本明細書において、触媒系の水素富化手段である、水素生成触媒、CO・HC選択酸化触媒又は固体酸性酸化物含有触媒(水素消費抑制触媒)及びこれらの任意の組合せについては、便宜上「水素富化触媒」と称することがある。

【 0 0 2 5 】

上述の如く、本発明の排気ガス浄化システムでは、NO_x浄化触媒がNO_x浄化を行う際、上述の水素富化手段が水素富化を実行し、排気ガス中の水素濃度[H₂]と全還元成分濃度[TR]が、次の①式及び②式

$$[H_2/TR]_d > [H_2/TR]_u \cdots \textcircled{1}$$

$$[H_2/TR]_d \geq 0.3 \cdots \textcircled{2}$$

(式中の $[H_2/TR]_u$ は上記水素富化手段の水素富化実行前又は上流での水素濃度 $[H_2]_u$ と全還元成分濃度 $[TR]_u$ の比、 $[H_2/TR]_d$ は上記 NO_x 浄化触媒の入口での水素濃度 $[H_2]_d$ と全還元成分濃度 $[TR]_d$ の比を示す) で表され、還元成分組成等の特異性を有する関係を満足するように制御され、これにより、水素ガスの還元成分としての有効利用又は意図的使用を図り、 NO_x を効率良く浄化する。

なお、上述した水素富化手段は、水素富化を常時実行することができるが、水素富化の実行時を NO_x 浄化触媒による NO_x 浄化時と一致させることは、 NO_x 浄化効率を高めるという観点から望ましいことである。

【0026】

次に、本発明の主要な特徴をなす H_2 ガスの還元成分としての有効利用又は意図的使用について説明する。

まず、排気ガスに含まれる主な還元成分としては、 HC 、 CO 及び H_2 が知られているが、特許掲載第 2 6 0 0 4 2 9 号公報に記載の方法では、リーン（酸素過剰）域で吸収させた NO_x を理論空燃比～燃料過剰領域（リッチ域）で放出させて還元浄化する際、還元成分として主に HC を用いている。また、リーン域で NO_x を還元成分により選択的に還元浄化する触媒においても、 HC を主たる還元成分として用いている。

【0027】

しかし、昨今では大気環境保全の見地から、内燃機関から排出される排出ガス成分をよりいっそう浄化することが求められている。このため、内燃機関自体の改良や排気ガス浄化用触媒の改良が進められているが、上記特許掲載公報記載の技術などにおいて、 HC 及び CO の還元成分を著しく低減してしまうと、 NO_x の浄化を担う還元成分が無くなり、十分な NO_x 浄化が行えない。

よって、かかる従来法では、 HC 及び CO を排気ガス中にある程度残した状態で NO_x 浄化触媒に流入させる必要があるが、この一報、かかる残存 HC 及び CO は、 NO_x 浄化触媒でその一部しか消費されずに残ってしまうことがあり、この結果、より高いレベルで排気ガス浄化を行うことが困難となっていた。

【 0 0 2 8 】

これに対し、本発明の排気ガス浄化システムにおいては、 NO_x 浄化触媒での NO_x 浄化に用いる還元成分として、従来から用いられてきた HC 及び CO の代りに主として H_2 を用いることとし、排気ガス中の水素濃度 $[\text{H}_2]$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]$ が、次の①式及び②式

$$[\text{H}_2 / \text{TR}]_d > [\text{H}_2 / \text{TR}]_u \cdots \textcircled{1}$$

$$[\text{H}_2 / \text{TR}]_d \geq 0.3 \cdots \textcircled{2}$$

(式中の $[\text{H}_2 / \text{TR}]_u$ は上記水素富化手段の上流での水素濃度 $[\text{H}_2]_u$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_u$ の比、 $[\text{H}_2 / \text{TR}]_d$ は上記 NO_x 浄化触媒の入口での水素濃度 $[\text{H}_2]_d$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_d$ の比を示す) で表されるガス組成によって規定されるように制御し、当該ガスを NO_x 浄化時における NO_x 浄化触媒の入口ガスとして供給することにより、高い NO_x 浄化性能を得ている。

【 0 0 2 9 】

即ち、後述するように、従来、自動車エンジンからの排気ガスや排気ガス浄化用触媒を用いた場合の排気ガス中の H_2 比率は、 $[\text{H}_2 / \text{TR}]_d < 0.3$ であり、 H_2 の比率が低く、 H_2 を還元成分として利用することが不可能であったが、本発明では、この比率を増大し、 H_2 を有効利用しているのである。

なお、本発明の浄化システムにおいては、上記②式に示したガス組成、 $[\text{H}_2 / \text{TR}]_d \geq 0.3$ を満足すれば十分であるが、 $[\text{H}_2 / \text{TR}]_d \geq 0.5$ を満足することが好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の浄化システムでは、上記の①及び②式に示したガス組成によって規定されるような制御に加え、 NO_x 浄化時における NO_x 浄化触媒の入口での水素濃度と全還元成分濃度の比 $[\text{H}_2 / \text{TR}]_d$ において、水素濃度 $[\text{H}_2]_d$ と全還元成分濃度 $[\text{TR}]_d$ 中の一酸化炭素濃度 $[\text{CO}]_d$ との比率が、 $[\text{H}_2 / \text{CO}]_d > 1$ となるように制御することが好ましく、これにより、 H_2 と NO_x との反応を阻害する他の還元成分、特に CO の影響を緩和でき、還元力の強い H_2 と NO_x との反応性を著しく高め、 NO_x の浄化効率を更に向上させることができる。

【0031】

また、上述した①式及び②式のガス組成の制御は、HC及びCOがNO_x浄化触媒の前で殆ど浄化処理されることを意味しており、この結果、本発明の浄化システムでは、たとえNO_x浄化触媒においてHC及びCOの浄化が行えなくても、浄化システム全体として十分に高いレベルのHC及びCO浄化性能が実現される。

【0032】

次に、本発明で採用しているNO_x浄化触媒に流入する還元成分組成の特異性（上記①式及び②式参照）について、詳細に説明しておく。

一般に、内燃機関から排出される排気ガス中の主な成分としては、二酸化炭素（CO₂）、一酸化炭素（CO）、水（H₂O）、酸素（O₂）、水素（H₂）、炭化水素（HC）、窒素酸化物（NO_x）及び窒素（N₂）が挙げられる。

特に、内燃機関としてガソリンエンジンを用いた場合、排気ガス中の排出ガス成分の存在比は、理論空燃比近傍では、CO₂：約12%、CO：0.3～1.0%、H₂O：約13%、O₂：0.2～0.5%、H₂：0.1～0.3%、HC：0.03～0.08%、NO_x：0.05～0.15%、N₂：バランス、となっている（触媒講座：工業触媒反応II、講談社、p193）。また、空燃比の違いによる排出ガス成分の違いは、図1に示すような特性を取ることが知られている（新・自動車用ガソリンエンジン、山海堂、p103）。

【0033】

これらの記載からも分かるように、一般に、内燃機関から排出される排気ガス中に含まれるH₂成分の比率は、HCやCO等を含む全還元成分（TR）に対して、 $[H_2/TR] < 0.3$ となっており、このことから、本発明において、上述した水素富化手段、特に燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火時期又は吸排気弁の開閉タイミングの制御に関する燃焼制御手段によって実現しているガス組成、 $[H_2/TR] \geq 0.3$ の特異性が肯定される。

【0034】

そして、排気ガスが理論空燃比をとる場合は、還元成分（HC、CO、H₂）と酸化成分（O₂、NO_x）とのバランスがほぼとれているため、三元触媒を用

いることにより、HC、CO及びNO_xが同時に浄化される（触媒講座：工業触媒反応II、講談社、p 1 9 3～1 9 4）。

ところが、この際に通常の三元触媒を用いると、上記の反応式（1）～（8）がバランスよく進行してしまい、H₂は他の還元成分（HC、CO）と同様な割合で酸素又はNO_xと反応して消費され、[H₂/TR]は触媒入口のガス組成とほぼ同じガス組成比となってしまう。よって、本発明で採用するガス組成（①式及び②）は、このような通常の三元触媒をNO_x浄化触媒の上流に配置しても実現できない。

【 0 0 3 5 】

一方、アルミナ等の高比表面積の酸化物にPt、Pd、Pt-Pdの貴金属成分を担持して調製した、通常の酸化触媒を用いた場合には、上記の反応式における酸化反応（（1）、（2）及び（8））のみが優先的に進行してしまい、やはりH₂は他の還元成分（HC、CO）と同様の比率で減少する。

このため、かかる酸化触媒の出口においても[H₂/TR]は触媒入口と同様になってしまい、本発明で採用するガス組成を実現できず、このことからかかるガス組成の特異性が肯定される。

また、かかるガス組成を実現できないことを換言すれば、対象ガス中のH₂濃度のコントロールを行なえず、本発明の意図する、NO_x浄化触媒におけるH₂を用いたNO_x浄化反応を選択的に進めることができないとすることができる。

【 0 0 3 6 】

次に、上述した水素富化手段につき更に詳細に説明する。

かかる水素富化手段の具体例を再掲すると、（a）水素生成手段として、燃焼制御手段（燃焼系）及び水素生成触媒（触媒系）、（b）水素以外の還元成分減少手段として、CO・HC選択酸化触媒（触媒系）、（c）水素消費抑制手段として、固体酸性酸化物含有触媒（触媒系）、（d）水素導入手段として、水素含有ガス供給装置及び水素ポンプ（外部系）がある。

【 0 0 3 7 】

ここで、（a）の燃焼制御手段としては、燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火時期又は吸排気弁の開閉タイミング及びこれらの任意の組合せを制御する手

段を挙げることができる。

この燃焼制御手段には、燃焼ガス及び／又は排気ガス中で、主としてHCの部分酸化物を生成しCO変成を起こす手段を有するものがある。

【0038】

次に、(a)の水素生成触媒としては、燃焼ガス及び／又は排気ガス中のHCとCOから水素を生成する機能を有する触媒であれば十分であるが、Pt、Pd又はRh及びこれらの任意の混合物に係る貴金属を含有する貴金属触媒を例示することができる。

なお、かかる水素生成触媒において、単独の貴金属を用いるものとしては、Rhを含有する触媒が最も好ましい。

【0039】

次に、(b)のCO・HC選択酸化触媒としては、H₂生成機能をも有し、ジルコニウム酸化物を含有する触媒を挙げることができ、この場合、ジルコニウム酸化物としては、アルカリ土類金属を含有し、その組成が、次の一般式③



(式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種のアルカリ土類金属、a及びbは各元素の原子比率、cはX及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、a=0.01~0.5、b=0.5~0.99、a+b=1を満たす)で表されるものを用いることが好ましい。

上記③式において、aが0.01未満ではジルコニウム酸化物に対する添加元素(アルカリ土類金属)の改質効果が十分に得られず、逆に、aが0.5を超えると耐熱性が悪化し触媒活性が低下することがある。また、a+bが1.0を超えるとジルコニウム酸化物の構造安定性が低下することがあり、好ましくない。

【0040】

上述の如く、このジルコニウム酸化物に係るCO・HC選択酸化触媒は、水素生成触媒、好ましくはRhと併用することが可能であり、かかる併用により、Rhの電子状態が好適な状態に維持され、H₂が効率良く生成されるようになるので、水素富化をいっそう促進することができる。

この場合、Rhの使用量は、触媒1 L当たり、0.01～10 g/Lとすることが望ましく、0.01 g/L未満ではRhによるH₂成分比率の増大効果が十分に得られず、逆に10 g/Lを超えると増大効果が飽和する。

なお、かかる併用の際、上記③式で表されるジルコニウム酸化物において、a + bが1.0を超えると、添加したアルカリ土類金属が触媒表面に析出してロジウムの触媒活性を低下させることがある。

【0041】

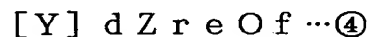
また、かかるCO・HC選択酸化H₂生成触媒には、未燃焼HC及びCOを選択的に酸化・除去しH₂成分比率を増大すべく、Pdとセリウム酸化物を含有させることができ、この場合、全パラジウム量の20～80%がこのセリウム酸化物に担持されるようにすることが望ましい。

セリウム酸化物上に担持されるパラジウム量が20%未満ではH₂生成比率の増大効果が十分に得られず、逆に80%を超えるとPdの分散性が悪化し触媒活性が低下する。

また、Pdの使用量は、触媒1 L当たり、0.01～50 g/Lとすることが望ましく、0.01 g/L未満では、Pdが未燃焼HC及びCOを選択的に酸化・除去してH₂成分比率を高める改良効果が十分に得られず、逆に50 g/Lを超えると改良効果が飽和する。

【0042】

次に、(c)の固体酸性酸化物含有触媒（水素消費抑制触媒）としては、好ましくはCO・HC選択酸化機能をも有し、固体酸性ジルコニウム酸化物を含有する触媒を挙げることができ、この場合、かかる固体酸性ジルコニウム酸化物としては、チタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有し、その組成が次の一般式④



（式中のYはチタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、d及びeは各元素の原子比率、fはY及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、d = 0.01～0.5、e = 0.5～0.99、d + e = 1を満たす）で表されるものが好ましい。

上記④式において、 d が0.01未満ではジルコニウム酸化物に対するチタン等の添加元素の改質効果が十分に得られず、逆に d が0.5を超えると耐熱性が悪化し触媒活性が低下することがある。また、 $a + b$ が1.0を超えるとジルコニウム酸化物の構造安定性が低下することがある。

【0043】

また、この水素消費抑制触媒は、水素生成触媒、特にPtと併用することができ、かかる併用により、 H_2 成分比率が高くなった組成ガス中の H_2 を効率良く NO_x 浄化触媒に供給することができる。

この場合、Ptの H_2 消費を抑制すべく、Ptを上記④式で表されるジルコニウム酸化物上に担持することが好ましく、全白金量の10～30%がこのジルコニウム酸化物に担持されるようにすることが望ましい。かかるジルコニウム酸化物上に担持される白金量が10%未満では、生成した H_2 に対する消費抑制効果が十分に得られず、逆に30%を超えると抑制効果が飽和する。

また、Ptの使用量は、触媒1L当たり、0.01～25g/Lとすることが望ましく、0.01g/L未満ではPtが未燃焼HC及びCOを選択的に酸化・除去し H_2 成分比率を高める改良効果が十分に得られず、逆に25g/Lを超えると改良効果が飽和する。

なお、かかる併用の際、上記④式で表されるジルコニウム酸化物において、 $a + b$ が1.0を超えると、チタン等の添加元素が触媒表面に析出してPtの触媒活性を低下させることがあるため、好ましくない。

【0044】

ここで、上述した水素生成触媒、及びCO・HC選択酸化触媒などとの併用触媒の触媒構造などにつき、詳細に説明しておく。

本発明の排気ガス浄化システムにおいて、水素富化手段の一例である水素生成触媒及び他成分との併用触媒については、モノリス担体等を用いた一体構造型の触媒とし、かかる担体の排気ガス流路の上流側にHC及びCOを酸化し酸素を低減する触媒成分を配置し、この下流側に水素を生成する触媒成分を配置し、水素生成触媒成分に接触する酸素量が低減されるような構成とすることが好ましい。

【0045】

上記触媒においては、空間速度や温度等の条件変動に素早く対応するため、上流側のHC・CO酸化- O_2 低減触媒成分としてPd及び／又はPt（所要に応じて担体としてアルミナ）を用いることが好ましく、この場合、Pd及び／又はPtの含有量を触媒体積当たり0.1～50 g/Lとすることが望ましい。

Pd及び／又はPtの含有量が0.1 g/L未満では十分な触媒活性が得られないことがあり、逆に50 g/Lを超えると触媒活性が飽和する。

【0046】

また、残HC及びCOから H_2 を効率良く生成するためには、下流の水素生成触媒成分として、Rhとジルコニウム酸化物を含有させることが好ましい。

空間速度や温度等の条件変動に素早く対応するため、Rhの含有量は触媒体積当たり0.1～50 g/L、ジルコニウム酸化物の含有量は10～300 g/Lとすることが好ましい。なお、ジルコニウム酸化物は担体として用いている。

Rhの含有量が0.1 g/L未満では十分な触媒活性が得られないことがあり、逆に50 g/Lを超えると触媒活性が飽和する。また、ジルコニウム酸化物の含有量が5 g/L未満ではロジウムの触媒性能の改質効果が十分に得られず、逆に、100 g/Lを超えると触媒活性が飽和する。

【0047】

また、かかるジルコニウム酸化物として、上記③式で表されるアルカリ土類金属を含有するジルコニウム酸化物を用い、Rhの電子状態を好適な状態に維持し、 H_2 を効率良く生成させることができる。

更に、上記同様に、Pdとセリウム酸化物を含有させて、Pdの電子状態を好適な状態に維持し、 H_2 の更に効率的な生成を促進することも可能である。

この場合、Pd含有量を0.01～50 g/L、セリウム酸化物（担体）の含有量を10～300 g/Lとすることが好ましく、Pdの含有量が0.1 g/L未満では十分な触媒活性が得られないことがあり、逆に50 g/Lを超えると触媒活性が飽和する。また、セリウム酸化物の含有量が10 g/L未満ではPdの触媒性能の改質効果が十分に得られないことがあり、逆に300 g/Lを超えると触媒活性が飽和する。

【0048】

なお、本発明の排気ガス浄化システムにおいては、具体例として、図 1 5 (A) に示すような三元触媒成分の組合せ及び配置を採用することも可能であり、これにより、水素の生成が促進できるとともに水素の消費が有効に抑制できる。

これに対し、従来から三元触媒として広く用いられている Pt、Pd 及び Rh 等と、アルミナ、セリウム酸化物及びジルコニウム酸化物を図 1 5 (B) に示すような通常の配置で使用すると、反応過程で水素の生成が起こり得るが、同時に水素の消費も進行してしまい、本発明の意図する水素利用を実現できない。ここで、図中、「→に×を付加」した記号は、反応が進行し難いことを示している。

【 0 0 4 9 】

なお、本発明の排気ガス浄化システムにおいて、上記各種の水素富化手段を組み合わせて行うことができることは上述の通りであるが、特に、上記燃焼制御手段と上記触媒系の水素富化手段（水素生成触媒、HC・CO 選択酸化触媒及び水素消費抑制触媒など）との組合せは有効である。

即ち、対象とする内燃機関の燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火時期又は吸排気弁の開閉タイミング及びこれらの任意の組合せを上記燃焼制御手段によって制御して、上記触媒系の水素富化手段に流入する燃焼ガスや排気ガスをその Z 値が断続的に 1. 0 以下になるような炭化水素等の還元成分過剰雰囲気（リッチ域）に調整すれば、 H_2 の生成効率などが更に向上するため、上述した $[H_2/TR]_d > [H_2/TR]_u \cdots \textcircled{1}$ 、 $[H_2/TR]_d \geq 0.3 \cdots \textcircled{2}$ 、及び $[H_2/CO]_d > 1$ に規定するガス組成制御を容易に実行し易くなる。

なお、上述の Z 値は、酸化剤と還元剤との量論比を表すもので、次式で定義される。

$$Z = ([O_2] \times 2 + [NO]) / ([H_2] \times 2 + [CO] + [HC] \times \alpha)$$

ここで、 $[O_2]$ 、 $[NO]$ 、 $[H_2]$ 、 $[CO]$ 及び $[HC]$ は、それぞれ酸素、一酸化窒素、水素、一酸化炭素及び炭化水素の濃度を示し、 α は HC 成分の種類によって定まる係数である。

【 0 0 5 0 】

次に、(d) の水素含有ガス供給装置としては、炭化水素系燃料と空気を用いて生成した水素含有ガスを排気流路の外部から供給する装置を挙げることができ

る。なお、「空気」と記載したが、酸素であってもよいのは勿論である。

具体的には、この水素含有ガス供給装置は、ガソリンや軽油などの炭化水素系燃料から水素含有ガスを生成する反応を促進する触媒（水素含有ガス生成触媒）と、この燃料及び空気の供給手段を備える。

【 0 0 5 1 】

ここで、水素含有ガス生成触媒としては、Rh、Ru、Cu-Ni 複合酸化物及びPd担持ZrOなどを挙げることができ、また、燃料及び空気の供給手段は兼用仕様でも独立仕様であってもよく、例えば、圧送ポンプや吸引ポンプなどの各種ポンプを用いることができる。

なお、内燃機関からの排気ガスには空気（酸素）が含まれるので、この排気ガスを利用して、水素含有ガス生成触媒の存在下に炭化水素系燃料から水素含有ガスを生成することも可能である。この手法によれば、内燃機関の燃料と排気ガスを使用できるので特別な装置が不要であり、しかも排気ガス及びその排出熱をも有効利用できるので、低コスト化を図ることができ、エネルギーの利用効率にも優れる。

【 0 0 5 2 】

また、この水素含有ガス供給装置においては、水素含有ガス生成触媒の上流に酸素濃度検出手段、下流にこの水素含有ガス生成触媒の温度を検出する温度検出手段を設置し、検出された触媒温度に応じて、炭化水素系燃料及び空気の供給量を制御することが好ましく、この場合、触媒温度が所定温度よりも低いときには、燃焼供給手段からの燃料供給量を低減し、空気供給手段からの空気供給量を増大して、酸素濃度を増大する制御を行う。

かかる制御によって、反応温度の制御を容易に行うことができる。なお、「所定温度」は使用する触媒種などによって定まるが、代表的には、260～380℃の範囲内の温度である。

【 0 0 5 3 】

更に、上述した水素含有ガス供給装置には、生成した水素含有ガスを一時的に貯蔵する手段を付加することができ、これにより、水素含有ガスを所望のタイミングで供給することが容易になり、例えば、この水素含有ガス供給装置の下流に

配置されたNO_x浄化触媒でNO_x浄化を行う時点に合致させて、水素含有ガスを容易に供給することが可能になる。

かかる水素含有ガス貯蔵手段としては、各種ポンペ、水素吸蔵合金やカーボンナノチューブなどを挙げることができ、水素吸蔵合金やカーボンナノチューブでは、温度や圧力を制御することにより、水素含有ガスの吸蔵・放出を行うことができる。

【0054】

次に、NO_x浄化触媒について詳細に説明する。

このNO_x浄化触媒は、上述した各種水素富化手段の下流に配置され、水素等の還元成分によりNO_xを還元処理できれば十分であり、特に限定されるものではないが、大別して、アルミナ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属及びこれの任意の混合物とPt、Pd又はRh及びこれらの任意の混合物とを含有するNO_x吸着型触媒と、銅(Cu)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、ガリウム(Ga)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)又は銀(Ag)及びこれの任意の混合物とPt、イリジウム(Ir)又はRh及びこれらの任意の混合物とを含有するNO_x選択還元型触媒に分類される。

【0055】

H₂を還元成分として高効率で利用できる触媒としては、前者のNO_x吸着型触媒が望ましく、本発明の排気ガス浄化システムでは、NO_x吸着型触媒を好ましく用いることができる。

この場合、アルカリ金属としてセシウム(Cs)、アルカリ土類金属としてマグネシウム(Mg)、Ca、ストロンチウム(Sr)及び／又はBaを用い、これらを酸化物換算で触媒1L当たり10～70g/Lの割合で含有させることが好ましい。これらの含有量の合計が10g/L未満では十分な性能が得られず、逆に70g/Lを超えて含有させるとNO_x浄化性能が低下することがある。

また、PtやRh等の貴金属担持量は、0.01～25g/Lとすることが好ましい。貴金属担持量が、0.01g/L未満では十分なNO_x浄化性能が得られないことがあり、逆に25g/Lを超えても触媒活性が飽和する。

かかる NO_x 吸着型触媒において、アルカリ金属やアルカリ土類金属の担持方法としては、酢酸塩などの水溶性塩の溶液を用いた含浸法、又は炭酸塩や硫酸塩などの難溶性塩／不溶性塩を水溶性スラリーに混ぜ込む混ぜ込み法など、任意の方法を用いることができる。

【0056】

なお、 NO_x 浄化触媒のその他の例としては、少なくともRhを含有し、活性温度が $260 \sim 380^\circ\text{C}$ である触媒を用いることができ、この触媒を使用すれば、比較的低温の排気ガス中の NO_x も有効に浄化することができるようになる。

【0057】

本発明の浄化システムにおいて、上述した各種触媒は、触媒成分を一体構造型担体に被覆し用いることが好ましい。

かかる一体構造型担体としては、耐熱性材料から成るモノリス担体が好ましく、例えば、コーゼライトなどのセラミック製のものや、フェライト系ステンレスなどの金属製のものが用いられる。

また、各種触媒において、触媒成分を担持するのに用いる多孔質基材としては、アルミナ、シリカアルミナ又はゼオライト及びこれらの任意の混合物が好適であるが、特に比表面積が $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の活性アルミナが好ましい。

更に、アルミナの比表面積を高める目的で、これに希土類元素やジルコニウムなどを添加してもよい。多孔質担体の使用量は触媒1L当たり $50 \sim 300 \text{ g}$ とすることが好ましい。

【0058】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、「部」は特記しない限り重量部を示す。

【0059】

(実施例1-1)

<上流触媒（触媒系の水素富化手段）の調製>

活性アルミナに所定量のパラジウムを含有する硝酸パラジウム水溶液を含浸し

、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末（粉末A）を得た。この粉末のPd担持濃度は、15.0%であった。

粉末Aを800部、アルミナゾル（固形分として20%）を1000部、純水500部を磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.3L、900 c p s i / 2 m i l l（139.5 c e l l / c m²、壁厚さ0.05 mm））の排気ガス流入側に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、500℃で1時間焼成した。

【0060】

カルシウムを含有するジルコニウム酸化物（ $\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ ）に所定量のロジウムを含有する硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持ジルコニア粉末（粉末B）を得た。この粉末のRh担持濃度は、5.0%であった。

粉末Bを800部、アルミナゾル（固形分として20%）を1000部、純水500部を磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.3L、900 c p s i / 2 m i l l（139.5 c e l l / c m²、壁厚さ0.05 mm））の排気ガス流出側に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、500℃で1時間焼成した。

このようにして、コート量重量272 g / L - 担体（前段1 / 3がPd層、後段2 / 3がRh層）の触媒SRH1を得た。貴金属担持量は18.6 g / L - 担体（Pdが11.5 g / L、Rhが7.1 g / L）であった。触媒組成や触媒構造を表1及び図9に示す。

【0061】

<NO_x浄化触媒の調製>

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末（粉末C）を得た。この粉末のPd濃度は5.0%であった。

硝酸Rh水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間

焼成して、Rh担持アルミナ粉末（粉末D）を得た。この粉末のRh濃度は3.0%であった。

粉末Cを347g、粉末Dを58g、アルミナ粉末を496g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を1時間とした。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（1.3L、400セル/6ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量200g/L-担体（触媒NR0）を得た。

更に、この触媒NR0に酢酸バリウム水溶液を含浸し、BaOとして35g/L担持した触媒NR1（図14）を得た。

【0062】

<排気ガス浄化システムの構築>

（実施例7-1）

図2に示すように、エンジン10の排気流路の上流に、エンジン排気中の未燃焼HC及びCOを選択的に酸化・除去しH₂成分比率を高めるH₂富化触媒1を配置し、その下流にNO_x浄化触媒2を配置して、本実施例の排気ガス浄化システムを構成した。

また、本実施例の排気ガス浄化システム1は、燃焼系のH₂富化手段（H₂供給手段）を併用したものであり、燃料噴射装置11、O₂センサー12、ECU（排気制御ユニット）13及び図示しない排気ガス温度センサー、吸入空気量センサー及びガス濃度センサーなどを備えている。

本実施例の排気ガス浄化システムの概要を表3に示す。

【0063】

<燃焼系のH₂富化手段>

ECU13は、O₂センサー12その他のセンサーからデータ信号を受信し、燃焼噴射装置11などを介して、エンジン10の燃焼状態をコントロールし、NO_x浄化触媒2の入口ガス組成（H₂比率；[H₂/TR]d）を本発明所望の値に制御するが、かかる制御にあたり、上述したECU13、燃料噴射装置11及びO₂センサー12その他のセンサーなどは、以下のようなH₂供給手段とし

て機能する。

即ち、図3に示すように、まず、ガス中のHCを O_2 と反応させてHCの部分酸化物を生成させて、次に、図4に示すように、ガス中のCOと H_2O とを反応させて H_2 を生成させる。なお、このようなHC及びCOの変成によるガス組成の制御は、燃焼ガス中のガス成分の濃度制御、ガスの温度制御及びガスの圧力制御は、具体的には、内燃機関に噴く燃料の噴射量、燃焼タイミング及び添加タイミング、並びに吸排気弁の開閉タイミングを任意の値で制御することで行われる。

【0064】

<ガス組成の制御>

図5は、本実施例の排気ガス浄化システムにおけるガス組成(H_2 比率)の制御を大まかに示すフローチャートであり、図6は、かかるガス組成制御を詳しく示すフローチャートである。以下、図6に従って本実施例のガス組成制御を説明する。

まず、A/Fの検出(P1)、エンジンに入る吸入空気量の検出(P2)、エンジンから排出される排気ガスの排気温度の検出(P3)を行う。次に、これらの検出データを予めECU上に記憶しておいたA/F、吸入空気量、排気温度とエンジンから排出される H_2 量との関係のマップ(P4)とから H_2 の生成量(h_{ii})の推定を行う(P5)。

【0065】

次いで、排気ガス組成(HC濃度、CO濃度、 O_2 濃度、 NO_x 濃度)を検出(P6)し、P5で推定した H_2 生成量(h_{ii})から、 H_2 量/TR量(全還元成分量)の比率(K_h)を計算し、その値が所定値(0.3)以上であるかどうかを判断する(P7)。

所定値以下の場合には、所定値以上とする燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火タイミング、吸排気弁の開閉タイミングの計算を行なう(P8)。この計算結果から、必要な燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火タイミング、吸排気弁の開閉タイミングの設定を行ない(P9)、それぞれを制御する。

【0066】

図 7 は、図 6 における H_2 量 / TR 量の比率 (K_h) を所定値以上にするために必要な燃料噴射時期の設定ルーチンを示すフローチャートである。

図 7 において、ステップ 2 0 0 では、図中右に示したマップから基本燃料噴射時期が算出される。

次に、ステップ 2 0 1 において、現在の K_h が所定値以下か否かが判別される。現在の K_h が所定値以下でないとき、即ち本実施例の排気ガス浄化システムにおける排気ガス組成で H_2 比率が高いときにはステップ 2 0 2 へ進む。

ステップ 2 0 2 では補正係数 K が算出される。内燃機関が暖機運転時のとき、補正係数は内燃機関の冷却水温の関数となる。よって、 $K \geq 1.0$ の範囲で冷却水温が高くなると、 K は小さくなる。また、加速運転時のとき、補正係数 $K \geq 1.0$ とされる。内燃機関が全負荷運転時のとき、補正係数は $K > 1.0$ とされる。ステップ 2 0 3 において補正係数 K は K_t とされる。

そして、ステップ 2 0 4 において、燃料噴射時期 = 基本噴射時期 $\times K_t$ が算出される。これにより、排気ガス組成に対する H_2 の割合が 0.3 以上とされる。

【 0 0 6 7 】

一方、ステップ 2 0 1 において、現在の K_h が所定値以下であると判別されるときには、ステップ 2 0 5 に進む。

ステップ 2 0 5 において、補正係数は $K < 1.0$ とされ、ステップ 2 0 6 において補正係数 K が K_t とされ、ステップ 2 0 7 に進む。

ステップ 2 0 7 において、水素供給フラグがセットされているか否かが判別される。水素供給フラグがセットされていないときには、ステップ 2 0 4 に進む。よって、排気ガス組成における H_2 の割合は 0.3 以下を維持することになる。

ステップ 2 0 7 において、水素供給フラグがセットされていると判別されるときには、ステップ 2 0 8 へ進み、燃料噴射時期は予め設定された燃料噴射時期 K_{ta} に設定され、排気ガス組成における水素の割合が大きくなる。

【 0 0 6 8 】

図 8 は、 NO_x の還元浄化における H_2 供給開始及び終了を判定するために、一定時間ごとに行われる割り込みルーチンを示している。

図 8 において、まず初めにステップ 1 0 0 において、排気ガス組成における H

2 量 / 全還元成分量 (K h) が所定値以下となっているか、即ち H₂ による NO_x の還元浄化が行われているかどうか判別される。

K h が所定値以下、即ち H₂ による NO_x の還元浄化が困難な H₂ 比率であるときには、ステップ 1 0 1 に進み、現在の機関回転数 N E が機関回転数の累積値 $\Sigma N E$ に加算され、新しい累積値 $\Sigma N E$ となる。

そして、ステップ 1 0 2 に進み、 $\Sigma N E$ が予め定められた値 S N E よりも大きいか否かが判別される。この S N E は予め実験により求められている、H₂ による NO_x の還元浄化が行われていないときの機関回転数の累積値を示している。

$\Sigma N E \leq S N E$ のときは、処理サイクルを完了し、 $\Sigma N E > S N E$ のとき、即ち H₂ による NO_x の還元浄化が行われず、大気中に放出していると推定されるときにはステップ 1 0 3 へ進む。

【 0 0 6 9 】

ステップ 1 0 3 では、触媒の内部温度 T がある定められた温度 T₁ よりも小さいか否かが判別される。T \leq T₁ のときには処理サイクルを終了し、T > T₁ のときにはステップ 1 0 4 へ進む。

ステップ 1 0 4 では、内燃機関の吸入空気量 Q がある定められた値 Q₁ よりも大きいか否かが判別される。Q < Q₁ のときには処理サイクルを終了し、Q \geq Q₁ のときには水素供給フラグがセットされる。

そして、水素供給フラグがセットされると (ステップ 1 0 5)、図 3 及び図 4 に示した水素供給手段により水素が供給され、水素を還元剤として NO_x を浄化する。

【 0 0 7 0 】

そして、ステップ 1 0 6 では、カウント値 C が 1 だけインクリメントされる。ステップ 1 0 7 では、カウント値 C がある定められた値 C₀ よりも大きくなったか否かが判別される。C \leq C₀ のときには処理ルーチンを完了し、C > C₀ のときにはステップ 1 0 8 へ進み、水素供給フラグがリセットされる。

水素供給フラグがリセットされると、水素供給手段が終了し、水素供給手段以前の排気ガス組成に復帰する。

そして、ステップ 1 0 9 へ進み、累積回転数 $\Sigma N E$ 及びカウント値 C が 0 とさ

れる。

【 0 0 7 1 】

ここで、カウント値Cは、このCの値で時間をカウントしているものである。

通常、このルーチンを1回実行するのにある一定の時間がかかるので、その回数をカウントしていれば時間が分かることになる。

本例では、最初にある一定時間（C0）を設定しておき、その時間に達したら水素供給を終了させる。これにより、他の条件がどうであれ、ある時間以上には水素供給が行われなくなるようになる。本例では、この制御を組み込み、運転性などの排気ガス浄化とは別の側面から、悪影響がでないようにしている。

なお、C0の値を無限大にすれば、この時間で制限を加えることが実質的に無くなることになる。

【 0 0 7 2 】

また、ステップ100において、Khが所定値以上と判断されたとき、即ちH2によるNOx浄化が行われる排気ガス組成であるときには、ステップ110へ進む。

ステップ110ではKhが所定値以上の状態がある定められた時間継続したか否かが判別される。Khが所定値以上の状態がある定められた時間継続しなかったときには処理サイクルを終了し、Khが所定値以上の状態がある定められた時間継続したときにはステップ111へ進み、累積回転数ΣNEが0となる。

【 0 0 7 3 】

（実施例1-2）

活性アルミナに所定量のパラジウムを含有する硝酸パラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末（粉末R）を得た。この粉末RのPd担持濃度は、17.0%であった。

また、セリウム及びシリコニウムを含有する活性アルミナに所定量のロジウムを含有する硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末（粉末O）を得た。この粉末のRh担持濃度は、3.0%であった。

また、活性アルミナに所定量の白金を含有する硝酸白金水溶液を含浸し、15

0℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末（粉末S）を得た。この粉末SのPt担持濃度は、1.0%であった。

【0074】

粉末Rを377.6g、粉末Oを107.6g、粉末Sを64.9g、酸化セリウム粉末を49g、活性アルミナ粉末を200.9g、とアルミナゾルを1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.3L、400セル/6ミル）の排気ガス流出側に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。こうして、コート量重量140g/L-担体を得た。

更に、このコートを行った担体に酢酸バリウム水溶液を用いて含浸担持を行ない、120℃で乾燥後400℃で焼成を行って上流側触媒（SRH28）を調製した。この時の貴金属担持量は14g/L-担体（Pt/Pd/Rh=1/100/5）であった。

【0075】

（実施例7-2）

このようにして得られたSRH28をSRH1の代りに用い、実施例7-1に準じて排気ガス浄化システムを構築した。

触媒組成や触媒構造を表1に示し、触媒のウオッシュコート層構造は、図14に示した。また、排気ガス浄化システムの概要を表3に示す。

【0076】

（実施例8-1）

図2に示すように、エンジン10の排気流路の上流に、エンジン排気中の未燃焼HC及びCOを選択的に酸化・除去しH₂成分比率を高めるH₂富化触媒1を配置し、その下流にNO_x浄化触媒2を配置して、本実施例の排気ガス浄化システムを構成した。

また、本実施例では、A/F=20の酸素過剰雰囲気での通常運転30秒毎に、A/F=11の雰囲気変動を加えた制御を2秒間行った。触媒1には、実施例1-1に準じて得た触媒SRH1を配置した。

触媒組成や触媒構造を表1及び図9に、本浄化システムの概要を表3に示す。

【 0 0 7 7 】

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 2 6)

実施例 1 - 1 に準じて触媒 S R H 2 ~ 2 7 を得た。得られた触媒を用い、実施例 2 - 1 と同様に各実施例の排気ガス浄化システムを構築し、A / F の制御も行う仕様とした (実施例 8 - 2 ~ 8 - 2 7)。

触媒組成や触媒構造を表 1 に、本浄化システムの概要を表 3 に示す。また、触媒のウオッシュコート層構造は、図 1 1 ~ 図 1 3 に示す。

【 0 0 7 8 】

(実施例 3 - 1)

硝酸 P d 水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 4 0 0 °C で 1 時間焼成して、P d 担持アルミナ粉末 (粉末 E) を得た。この粉末 E の P d 濃度は 8 . 0 % であった。

粉末 E を 7 5 0 部と硝酸性アルミナゾル (固形分として 2 0 %) を 1 2 5 0 部と純水 5 0 0 部を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を 1 時間とした。このスラリーをコーゼライト質モノリス担体 (0 . 8 L、9 0 0 セル / 2 ミル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 1 3 0 °C で乾燥した後、4 0 0 °C で 1 時間焼成し、コート層重量 1 0 0 g / L - 担体 (触媒 S X 1 (表 2 及び図 1 0 参照)) を得た。

【 0 0 7 9 】

(実施例 3 - 2)

硝酸 R h 水溶液をジルコニウム酸化物 (ZrO_2) 粉末に含浸し、乾燥後空气中 4 0 0 °C で 1 時間焼成して、R h 担持ジルコニウム酸化物粉末 (粉末 F) を得た。この粉末 F の R h 濃度は 6 . 0 % であった。

粉末 F を 1 0 0 0 部と硝酸酸性アルミナゾル (固形分として 2 0 %) を 1 2 5 0 部と純水 5 0 0 部を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を 1 時間とした。このスラリーをコーゼライト質モノリス担体 (0 . 5 L、9 0 0 セル / 2 ミル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 1 3 0 °C で乾燥した後、4 0 0 °C で 1 時間焼成し、コート層重量 1 2 5 g / L - 担体 (触媒 S R 1 (表 2 及び図 1 4 参照)) を得た。

【 0 0 8 0 】

(実施例 9 - 1)

上述のようにして得られた触媒 S X 1 を図 2 の触媒 1 の上流側（搭載位置 1 - 1）に配置し、触媒 S R - 1 を下流側（搭載位置 1 - 2）に配置した以外は、実施例 7 - 1 に準じて本例の排気ガス浄化システムを構築した。なお、A / F 制御も行う仕様とした。触媒組成や触媒構造を表 2 に、本浄化システムの概要を表 4 に示す。

【 0 0 8 1 】

(実施例 3 - 3 ~ 3 - 6)

実施例 3 - 1 に準じて触媒 S X 2 ~ S X 5 を得た。触媒のウオッシュコート層構造は、図 1 4 に示す。また、触媒組成や触媒構造を表 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

(実施例 9 - 1 3 ~ 9 - 1 6)

得られた触媒 S X 2 ~ S X 5 を搭載位置 1 - 1 に、上記触媒 S R 6 を搭載位置 1 - 2 に配置して、A / F 制御も行う各例の排気ガス浄化システムを構築した。各浄化システムの概要を表 4 に示す。

【 0 0 8 3 】

(実施例 3 - 7 ~ 3 - 1 7)

実施例 3 - 2 に準じて触媒 S R 2 ~ S R 1 2 を得た。触媒のウオッシュコート層構造は図 1 4 に、触媒組成や触媒構造を表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

(実施例 9 - 2 ~ 9 - 1 2)

得られた触媒 S R 2 ~ S R 1 2 を触媒 S R 1 の代わりに搭載位置 1 - 2 に配置した以外は、実施例 9 - 1 と同様の構成を採用し、A / F 制御も行う各例の排気ガス浄化システムを構築した。各浄化システムの概要を表 4 に示す。

【 0 0 8 5 】

(実施例 3 - 1 8)

硝酸 P d 水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 4 0 0 ° C で 1 時間焼成して、P d 担持アルミナ粉末（粉末 G）を得た。この粉末 G の P d 濃度は 2

0.0%であった。

粉末Gを500部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を500部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を1時間とした。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（1.3L、900セル/2ミル）の排気ガス入口側（1/3）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒-aを得た。

【0086】

硝酸Pd水溶液をセリウム酸化物（ CeO_2 ）粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持セリウム酸化物粉末（粉末H）を得た。この粉末HのPd濃度は20.0%であった。

粉末Hを500部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を500部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を1時間とした。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（触媒-a）の排気ガス出口側（2/3）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒-bを得た。

【0087】

硝酸Rh水溶液をジルコニウム酸化物（ ZrO_2 ）粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持ジルコニウム酸化物粉末（粉末I）を得た。この粉末IのRh濃度は20.0%であった。

粉末Eを500部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を500部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を1時間とした。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（触媒SR13）の排気ガス出口側（2/3）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒SXR1を得た。触媒のウオッシュコート層構造は図10に、触媒組成や触媒構造は表2に示す。

【0088】

（実施例3-19～3-22）

実施例 3-17 に準じて触媒 SXR2~SXR5 を得た。触媒のウオッシュコート層構造は図 10 に、触媒組成や触媒構造は表 2 に示す。

【0089】

(実施例 9-17~9-21)

得られた触媒 SXR1~SXR5 を用い、実施例 8-1 と同様の構成を採用して、A/F 制御も行う各例の排気ガス浄化システムを構築した。各浄化システムの概要を表 4 に示す。

【0090】

(実施例 4-1)

ジニトロジアンミン白金酸水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 400℃で 1 時間焼成して、Pt 担持アルミナ粉末 (粉末 J) を得た。この粉末 J の Pt 濃度は 5.0% であった。

粉末 F を 1000 部と硝酸性アルミナゾル (固形分として 20%) を 1250 部と純水 500 部を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を 1 時間とした。このスラリーをコージェライト質モノリス担体 (0.5 L、400 セル/6 ミル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130℃で乾燥した後、400℃で 1 時間焼成し、コート層重量 125 g/L-担体 (触媒 J) を得た。

更に、この触媒 J に酢酸バリウム水溶液を含浸し、BaO として 35 g/L 担持した触媒 NO1 (図 14 参照) を得た。触媒組成や触媒構造を表 2 に示す。

【0091】

(実施例 10-1)

得られた触媒 NO1 を搭載位置 1-2 に、上記触媒 SXR3 を搭載位置 1-1 に配置し、A/F 制御も行う本例の排気ガス浄化システムを構築した。本浄化システムの概要を表 4 に示す。

【0092】

(実施例 4-2)

実施例 4-1 に準じて触媒 NO2 を得た。触媒のウオッシュコート層構造は図 14 に、触媒組成や触媒構造を表 2 に示す。

【0093】

(実施例10-2)

得られた触媒NO₂を搭載位置1-2に、上記触媒SXR4を搭載位置1-1に配置し、A/F制御も行う本例の排気ガス浄化システムを構築した。本浄化システムの概要を表4に示す。

【0094】

(実施例5-1)

＜他のNO_x浄化触媒の調製＞

硝酸Pt水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末（粉末Q）を得た。この粉末QのPt濃度は5.0%であった。炭酸ランタンと炭酸バリウムと炭酸コバルトの混合物にクエン酸を加え、乾燥後700℃で焼成し、粉末（粉末M）を得た。この粉末は金属原子比でLa/Ba/Co=2/7/10であった。

粉末Qを347g、粉末Dを58g、粉末Mを360g、アルミナ粉末を136g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を1時間とした。このスラリーをコーゼライト質モノリス担体（1.3L、400セル/6ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量200g/L-担体を得た。

更に、この触媒Kに酢酸バリウム水溶液を含浸し、BaOとして35g/L担持したNO_x浄化触媒NR2を得た。触媒のウォッシュコート層構造は、図14に示す。また、触媒組成や触媒構造を表2に示した。

【0095】

(実施例9-22)

得られたNR2を搭載位置2に、上記SXR1を搭載位置1-1、SR1を搭載位置1-2に配置し、A/F制御を行う本例の排気ガス浄化システムを構築した。本浄化システムの概要を表4に示す。

【0096】

(実施例6-1)

硝酸 P d 水溶液を酸化亜鉛粉末に含浸し、乾燥後空气中 4 0 0 °C で 1 時間焼成して、P d 担持亜鉛粉末（粉末 P）を得た。この粉末 P の P d 濃度は 5. 0 % であった。

粉末 P を 8 0 0 g、アルミナゾル 1 0 0 0 g、水 9 0 0 g を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を 1 時間とした。このスラリーをコーゼライト質モノリス担体（1. 3 L、4 0 0 セル／6 ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 1 3 0 °C で乾燥した後、4 0 0 °C で 1 時間焼成し、コート層重量 2 0 0 g／L－担体（P d 担持量 8 g／L）である触媒 S R 1 3 を得た。触媒組成や構造を表 2 に示し、触媒のウォッシュコート層構造は図 1 4 に示す。

【 0 0 9 7 】

（実施例 6－2）

P d－Z n の代わりに C u－Z n 系酸化物（C u 0. 2 Z n 0. 8 O）を 2 0 0 g／L 含有させた触媒 S R 1 4 を得た。触媒組成や構造を表 2 に示し、触媒のウォッシュコート層構造は図 1 4 に示す。

【 0 0 9 8 】

（実施例 9－23）

触媒 S X R 2 を搭載位置 1－1 に、S R 6 を搭載位置 1－2 に配置し、排気ガス浄化システムを構築した。本浄化システムの概要を表 4 に示す。

【 0 0 9 9 】

（実施例 11－1 及び 11－2）

実施例 9－1 に準じ、S R 1 の代わりに S R 1 3 又は S R 1 4 を配置し、A／F 制御を行うそれぞれの排気ガス浄化システムを構築した。触媒組成や触媒構造を表 2 に、浄化システムの概要を表 4 に示す。

【 0 1 0 0 】

（比較例 1）

<三元触媒の調製>

硝酸パラジウム水溶液をセリウム、ジルコニウムを添加した活性アルミナに含浸し、1 5 0 °C で 1 2 時間乾燥した後、4 0 0 °C で 1 時間焼成して、P d 担持ア

ルミナ粉末（粉末N）を得た。この粉末NのPd担持濃度は17.0%であった。硝酸ロジウム水溶液を、ジルコニウムを添加した活性アルミナに含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末（粉末O）を得た。この粉末OのRh担持濃度は3.0%であった。

粉末Nを190.7g、粉末Oを54.0g、酸化セリウム粉末を49g、活性アルミナ粉末を506.3g、アルミナゾルを1000g、を磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。

【0101】

このスラリー液をコージェライト質モノリス担体（1.3L、400セル／6ミル）の排気ガス流入側に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、500℃で1時間焼成した。更に、このコートを行った担体に酢酸バリウム水溶液を用いて含浸担持を行い、120℃で2時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して触媒（TWC1）を調製した。こうして得た触媒TWC1は、Pd／Rhの比率が20／1とし、トータルの貴金属量が7g／Lになるようにした。触媒組成や触媒構造を表2に示す。

【0102】

（比較例4）

NO_x浄化触媒（NR1）の上流側に上記三元触媒TWC1を配置して本例の排気ガス浄化システムを構築し、実施例1-1と同様にしてのH₂供給の制御を行う仕様とした。本浄化システムの概要を表4に示す。

【0103】

（比較例2）

貴金属として白金、パラジウム及びロジウムを用い、添加成分としてセリウム、ジルコニウムを用い、活性アルミナ上に担持したものをスラリー状にして、1.3Lのセラミックス製のハニカム担体にコーティングした三元触媒（TWC2）を調整した。この際、貴金属量としては、白金／パラジウム／ロジウムの比が6／11／1としてトータルの貴金属量が240g／cf（8.48g／L）になるようにした。触媒組成や構造を表2に示す。

【0104】

(比較例 5)

この三元触媒 TWC 2 を NO_x 浄化触媒 (NR 1) の上流側に配置し、A/F 制御を行う本例の浄化システムを構築した。システム概要を表 4 に示す。

【0105】

(比較例 3)

排気通路内に NO_x 浄化触媒のみを配置した浄化システムを構築した。NO_x 浄化触媒としては、実施例 1-1 と同様にして調製した触媒 (NR 1) を用い、H₂ 供給の制御を行わなかった。

【0106】

(実施例 12-1)

活性アルミナ粉末と硝酸セリウム、硝酸ジルコニル、硝酸ランタンと水とを混合し、150℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成し、Ce-Zr-La 担持アルミナ粉末を得た。粉末中に含まれる各成分の%は酸化物換算で Ce : 2、Zr : 7、La : 7 であった。

硝酸 Pd 水溶液を上記 Ce、Zr、La を含むアルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd 担持アルミナ粉末 (粉末 A) を得た。この粉末の Pd 濃度は 4 % であった。

ジアトロジアミン Pt 水溶液を上記 Ce、Zr、La を含むアルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt 担持アルミナ粉末 (粉末 B) を得た。この粉末の Pt 濃度は 4 % であった。

硝酸 Rh 水溶液を活性アルミナ粉末の含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh 担持アルミナ粉末 (粉末 C) を得た。この粉末の Rh 濃度は 4 % であった。

【0107】

粉末 B を 70 g、粉末 A を 30 g、アルミナを 100 g、水 200 g を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。この時の、スラリーの平均粒径は 3.2 μm であった。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体 (1.3 L、400 セル) に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き 130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量 200 g/L 触媒

担体 (A) を得た。

粉末 B を 1 1 g、粉末 A を 3 0 g、粉末 C を 1 0 g、水 1 1 0 g を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。この時の、スラリーの平均粒径は 3 . 2 μ m であった。このスラリー液を触媒担体 (A) に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き 1 3 0 $^{\circ}$ C で乾燥した後、4 0 0 $^{\circ}$ C で 1 時間焼成し、総コート層重量 3 1 0 g / L 触媒担体 (B) を得た。

触媒担体 (B) に、酢酸 M g 水溶液を酸化物換算で触媒 1 L 当たり 3 0 g 含浸担持し、1 3 0 $^{\circ}$ C で乾燥した後、4 0 0 $^{\circ}$ C で 1 時間焼成し、触媒 (N R 3) を得た。触媒のウオッシュコート層構造は図 1 4 に、また、触媒組成や触媒構造を表 2 に示す。

【 0 1 0 8 】

(実施例 1 2 - 2)

硝酸 P d 水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 4 0 0 $^{\circ}$ C で 1 時間焼成して、P d 担持アルミナ粉末 (粉末 D) を得た。この粉末の P d 濃度は 4 % であった。

ジアトロジアミン P t 水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 4 0 0 $^{\circ}$ C で 1 時間焼成して、P t 担持アルミナ粉末 (粉末 E) を得た。この粉末の P t 濃度は 4 % であった。

硝酸 R h 水溶液を活性アルミナ粉末の含浸し、乾燥後空气中 4 0 0 $^{\circ}$ C で 1 時間焼成して、R h 担持アルミナ粉末 (粉末 F) を得た。この粉末の R h 濃度は 4 % であった。

【 0 1 0 9 】

粉末 E を 7 0 g、粉末 D を 3 0 g、アルミナを 1 0 0 g、水 2 0 0 g を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。この時の、スラリーの平均粒径は 3 . 2 μ m であった。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体 (1 . 3 L、4 0 0 セル) に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き 1 3 0 $^{\circ}$ C で乾燥した後、4 0 0 $^{\circ}$ C で 1 時間焼成し、コート層重量 2 0 0 g / L 触媒担体 (C) を得た。

粉末 E を 7 0 g、粉末 D を 3 0 g、粉末 F を 1 0 g、水 1 1 0 g を磁性ボール

ミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。この時の、スラリーの平均粒径は $3.2 \mu\text{m}$ であった。このスラリー液を触媒担体 (C) に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き 130°C で乾燥した後、 400°C で1時間焼成し、総コート層重量 310 g/L 触媒担体 (D) を得た。

触媒担体 (D) に、酢酸 Mg 水溶液を酸化物換算で触媒 1 L 当たり 5 g 、酢酸 Ba 水溶液を酸化物換算で触媒 1 L 当たり 20 g 含浸担持し、 130°C で乾燥した後、 400°C で1時間焼成し、触媒担体 (NR4) を得た。触媒のウォッシュコート層構造は図14に、また、触媒組成や触媒構造を表2に示す。

【0110】

(実施例13-1及び13-2)

触媒NR3及びNR4を用い、実施例9-1と同様の構成を採用して、A/F制御を行う各例の排気ガス浄化システムを構成した。各浄化システムの概要を表4に示す。

【0111】

【表 1】

触媒仕様	触媒仕様	触 媒			構 造		(g/L)			
		第一層	第二層	第三層	第四層		Pd	Pt	Rh	
実施例 1-1	SRH1	Pd/AI2O3	—	Rh/CaO.2Zr0.8O2	—		11.5	—	7.1	
	NR1	Pd/AI2O3, Rh/AI2O3, BaO	—	—	—		3.85	—	0.39	
実施例 1-2	SRH28	Pd/AI2O3, Pt/AI2O3, Rh/AI2O3, CeO2	—	—	—		13.2	0.13	0.66	
実施例 2-1	SRH2	Pd/AI2O3	—	Rh/CaO.2Zr0.8O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH3	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.2Zr0.8O2	—		11.5	—	7.1	
実施例 2-2	SRH4	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.2Zr0.8O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH5	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.01Zr0.99O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-3	SRH6	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.1Zr0.9O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH7	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.3Zr0.7O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-4	SRH8	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.5Zr0.5O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH9	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.2Zr0.8O2	Pt/WO.01Zr0.99O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-5	SRH10	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.2Zr0.8O2	Pt/WO.2Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH11	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.2Zr0.8O2	Pt/WO.5Zr0.5O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-6	SRH12	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.6Zr0.4O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH13	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/CaO.2Zr0.8O2	Pt/WO.6Zr0.4O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-7	SRH14	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Mg0.1Zr0.9O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH15	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Sr0.1Zr0.9O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-8	SRH16	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ba0.1Zr0.9O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH17	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ca0.15Sr0.05Zr0.8O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-9	SRH18	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ca0.15Mg0.05Zr0.8O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH19	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ca0.15Ba0.05Zr0.8O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-10	SRH20	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ca0.17Sr0.01Mg0.01Ba0.01Zr0.8O2	Pt/WO.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH21	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ca0.2Zr0.8O2	Pt/Ti0.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-11	SRH22	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ca0.2Zr0.8O2	Pt/AI0.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH23	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ca0.2Zr0.8O2	Pt/Mo0.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-12	SRH24	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ca0.2Zr0.8O2	Pt/Zn0.1Zr0.9O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH25	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	Rh/Ca0.2Zr0.8O2	Pt/WO.15Ti0.05Zr0.8O2		10.9	0.53	7.1	
実施例 2-13	SRH26	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	—	Pt/WO.15Al0.05Zr0.8O2		10.9	0.53	7.1	
	SRH27	Pd/AI2O3	Pd/CeO2	—	Pt/WO.16Ti0.01Al0.01Mo0.01Zn0.01Zr0.8O2		10.9	0.53	7.1	

[0112]

【表2】

触媒仕様	触媒仕様	第一層	触 媒		構 造		(g/L)			
			第二層	第三層	第四層		Pd	Pt	Rh	
実施例3-1	SX1	Pd/Al ₂ O ₃	—	—	—	—	6.0	—	—	—
実施例3-2	SR1	Rh/ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	6.0	—
実施例3-3	SX2	Pd/Al ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—	—
実施例3-4	SX3	Pd/Al ₂ O ₃	—	—	—	—	10.0	—	—	—
実施例3-5	SX4	Pd/Al ₂ O ₃	—	—	—	—	40.0	—	—	—
実施例3-6	SX5	Pd/Al ₂ O ₃	—	—	—	—	55.0	—	—	—
実施例3-7	SR2	Rh/ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	0.1	—
実施例3-8	SR3	Rh/ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	10.0	—
実施例3-9	SR4	Rh/ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	40.0	—
実施例3-10	SR5	Rh/ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	55.0	—
実施例3-11	SR6	Rh/CaO, 1ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	10.0	—
実施例3-12	SR7	Rh/CaO, 2ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	10.0	—
実施例3-13	SR8	Rh/CaO, 5ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	10.0	—
実施例3-14	SR9	Rh/MgO, 1ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	10.0	—
実施例3-15	SR10	Rh/SrO, 1ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	10.0	—
実施例3-16	SR11	Rh/BaO, 1ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	10.0	—
実施例3-17	SR12	Rh/CaO, 1MgO, 1ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	10.0	—
実施例3-18	SXR1	Pd/Al ₂ O ₃	Rh/ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—
実施例3-19	SXR2	Pd/Al ₂ O ₃	Rh/CaO, 1ZrO ₂	Pd/CeO ₂	—	—	10.0	10.0	5.0	—
実施例3-20	SXR3	Pd/Al ₂ O ₃	Rh/MgO, 1ZrO ₂	Pd/CeO ₂	—	—	10.0	10.0	10.0	—
実施例3-21	SXR4	Pd/Al ₂ O ₃	Rh/SrO, 1ZrO ₂	Pd/CeO ₂	—	—	10.0	10.0	30.0	—
実施例3-22	SXR5	Pd/Al ₂ O ₃	Rh/BaO, 1ZrO ₂	Pd/ZrO ₂ , CeO ₂	—	—	10.0	10.0	10.0	—
実施例4-1	NO1	Pt/Al ₂ O ₃ , BaO	—	—	—	—	5.0	—	—	—
実施例4-2	NO2	Pt-Pd/Al ₂ O ₃ , BaO	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例5-1	NR2	Pt/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ , BaO	—	—	—	—	8.0	—	0.39	—
実施例6-1	SR13	Pd/ZrO	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例6-2	SR14	CuO, 2ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例1	TWC1	Pd/Al ₂ O ₃ , Rh/ZrO ₂ , CeO ₂ , Al ₂ O ₃	—	—	—	—	6.7	—	0.33	—
比較例2	TWC2	Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZrO ₂	—	—	—	—	5.18	2.83	0.47	—
実施例12-1	NR3	Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃	—	—	—	5.4	2.2	0.9	—
実施例12-2	NR4	Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃	—	—	—	4.0	4.0	0.4	—

【0113】

【表 3】

	エンジン側の 制御方法	搭載位置 1-1 1-2	E.O.E [H2/TR]1	NOx触媒入口 [H2/TR]2	残存率(%)		
					HC	CO	NOx
実施例7-1	内燃機関の燃焼改善	SRH1	NR1	2.9	1.2	1.9	2.4
実施例7-2	内燃機関の燃焼改善	SRH28	NR1	1.9	1.2	1.9	2.4
実施例8-1	A/F=20の通常運転を30秒間の後A/F=11の昇困気変 動を2秒間とした運転の繰り返し	SRH1	NR1	2.6	1.2	1.9	2.4
実施例8-2	A/F=20の通常運転を60秒間の後A/F=11の昇困気変 動を4秒間とした運転の繰り返し	SRH2	NR1	2.9	1.2	1.9	2.3
実施例8-3	A/F=20の通常運転を30秒間の後A/F=12の昇困気 変動を2秒間とした運転の繰り返し	SRH3	NR1	2.3	1.1	1.8	2.3
実施例8-4	A/F=30の通常運転を30秒間の後A/F=10の昇困気変 動を4秒間とした運転の繰り返し	SRH4	NR1	1.7	1.1	1.9	2.3
実施例8-5	A/F=20の通常運転を30秒間の後A/F=13の昇困気 変動を4秒間とした運転の繰り返し	SRH5	NR1	2.6	1.0	1.8	2.3
実施例8-6	A/F=20の通常運転を60秒間の後A/F=11の昇困気変 動を4秒間とした運転の繰り返し	SRH6	NR1	4.2	0.9	1.8	2.2
実施例8-7	A/F=20の通常運転を30秒間の後A/F=13の昇困気変 動を2秒間とした運転の繰り返し	SRH7	NR2	1.0	1.2	1.7	2.2
実施例8-8	A/F=20の通常運転を30秒間の後A/F=11の昇困気変 動を2秒間とした運転の繰り返し	SRH8	NR1	1.1	1.2	1.7	2.3
実施例8-9		SRH9	NR1	2.0	1.2	1.6	2.2
実施例8-10		SRH10	NR1	1.8	1.1	1.6	2.2
実施例8-11		SRH11	NR1	2.5	1.1	1.9	2.1
実施例8-12		SRH12	NR1	2.8	1.1	1.9	2.1
実施例8-13		SRH13	NR1	3.3	1.1	1.8	2.0
実施例8-14		SRH14	NR1	3.1	1.0	1.8	2.0
実施例8-15		SRH15	NR1	2.8	1.0	1.7	1.9
実施例8-16		SRH16	NR1	2.5	1.0	1.7	1.9
実施例8-17		SRH17	NR1	3.6	1.0	1.6	2.0
実施例8-18		SRH18	NR1	2.8	1.2	1.9	2.4
実施例8-19		SRH19	NR1	2.5	1.3	1.9	2.4
実施例8-20		SRH20	NR1	3.3	1.3	1.9	2.3
実施例8-21		SRH21	NR1	1.8	1.2	1.8	2.3
実施例8-22		SRH22	NR1	1.5	1.2	1.8	2.2
実施例8-23		SRH23	NR1	1.0	1.2	1.7	2.2
実施例8-24		SRH24	NR1	4.6	1.1	1.7	2.1
実施例8-25		SRH25	NR1	3.1	1.2	1.6	2.1
実施例8-26		SRH26	NR1	2.8	1.2	1.6	2.0
実施例8-27		SRH27	NR1	3.3	1.1	1.6	2.0

【0114】

【表4】

	エンジン側の 制御方法	搭載位置			E.O.E [H ₂ /TR]1	NOx触媒入口		残存率(%)		
		1-1	1-2	2		[H ₂ /TR]2	H ₂ /CO	HC	CO	NOx
実施例9-1	↑	SX1	SR1	NR1	1.2	3.1	3.1	1.3	1.9	2.4
実施例9-2	↑	SX1	SR2	NR1	1.3	3.3	3.4	1.2	1.8	2.2
実施例9-3	↑	SX1	SR3	NR1	1.2	3.1	3.1	1.1	1.7	2.1
実施例9-4	↑	SX1	SR4	NR1	1.5	3.8	3.9	1.1	1.8	1.9
実施例9-5	↑	SX1	SR5	NR1	1.6	4.1	4.2	1.2	1.8	2.0
実施例9-6	↑	SX1	SR6	NR1	1.2	3.1	3.1	1.2	1.7	2.0
実施例9-7	↑	SX1	SR7	NR1	1.1	2.8	2.9	1.2	1.8	2.1
実施例9-8	↑	SX1	SR8	NR1	1.3	3.3	3.4	1.2	1.7	1.9
実施例9-9	↑	SX1	SR9	NR1	1.5	3.8	3.9	1.3	1.6	2.1
実施例9-10	↑	SX1	SR10	NR1	1.6	4.1	4.2	1.3	1.6	2.2
実施例9-11	↑	SX1	SR11	NR1	1.7	4.3	4.5	1.2	1.7	2.0
実施例9-12	↑	SX1	SR12	NR1	1.8	4.6	4.7	1.2	1.8	2.1
実施例9-13	↑	SX2	SR6	NR1	1.5	3.8	3.9	1.1	1.9	1.9
実施例9-14	↑	SX3	SR6	NR1	1.3	3.3	3.4	1.1	1.8	1.9
実施例9-15	↑	SX4	SR6	NR1	1.2	3.1	3.1	1.1	1.8	2.0
実施例9-16	↑	SX5	SR6	NR1	1.2	3.1	3.1	1.2	1.8	2.0
実施例9-17	↑	SXR1	—	NR1	1.1	2.8	2.9	1.1	1.9	2.1
実施例9-18	↑	SXR2	—	NR1	1.1	2.8	2.9	1.2	1.8	2.1
実施例9-19	↑	SXR3	—	NR1	1.3	3.3	3.4	1.3	1.8	2.2
実施例9-20	↑	SXR4	—	NR1	1.4	3.6	3.7	1.1	1.9	2.1
実施例9-21	↑	SXR5	—	NR1	1.3	3.3	3.4	1.2	1.8	2.1
実施例9-22	↑	SXR1	SR1	NR2	1.2	3.1	3.1	1.1	1.9	1.9
実施例9-23	↑	SXR2	SR6	NR2	1.1	2.8	2.9	1.1	1.8	1.9
実施例10-1	↑	SXR3	NO1	NR1	1.2	3.0	3.1	1.1	1.8	2.0
実施例10-2	↑	SXR4	NO2	NR1	1.2	3.0	3.0	1.2	1.8	2.0
実施例11-1	↑	SX1	SR13	NR1	1.2	2.9	3.0	1.1	1.9	1.9
実施例11-2	↑	SX1	SR14	NR1	1.2	3.1	3.1	1.1	1.8	1.9
比較例3	↑	—	—	NR1	1.03	—	1.12	4.2	7.1	7.3
比較例4	↑	TWC1	—	NR1	1.03	0.39	0.4	2.3	3.0	8.5
比較例5	A/F=20の通常運転を30秒間の後A/F=11の昇圧気変動を2秒間を1サイクルとした運転の繰り返し	TWC2	—	NR1	1.03	0.39	0.4	1.8	2.2	7.8
実施例13-1	A/F=20の通常運転を30秒間の後A/F=11の昇圧気変動を2秒間を1サイクルとした運転の繰り返し	SX1	SR13	NR3	1.2	2.9	3.0	1.1	1.8	1.9
実施例13-2	A/F=20の通常運転を30秒間の後A/F=11の昇圧気変動を2秒間を1サイクルとした運転の繰り返し	SX1	SR14	NR4	1.2	3.1	3.1	1.1	1.8	2.0

【 0 1 1 5 】

以上に説明した各実施例及び比較例の排気ガス浄化システムについて、図 2 の評価システムを用い、下記の評価条件でエミッション評価（F T P 試験モード L A - 4 C H）を行った。得られた結果を表 3 及び表 5 に併記する。

【 0 1 1 6 】

[耐久条件]

エンジン排気量 日産自動車製 3 0 0 0 c c
 燃料 日石ダッシュガソリン
 (P b = 0 m g / u s g , S = 3 0 p p m 以下)
 触媒入口ガス温度 6 5 0 ℃
 耐久時間 5 0 時間
 残存率 (%) = (触媒有りのエンジンアウトの T P エミッション値)
 / (触媒無しのエンジンアウトの T P エミッション値) × 1 0 0

【 0 1 1 7 】

[性能評価条件]

触媒容量 1 : 1 . 3 L 又は 1 . 3 L + 1 . 3 L
 2 : 1 . 3 L
 評価車両 日産自動車株式会社製 直噴 1 . 8 L エンジン

A / F = 2 0 の酸素過剰雰囲気での通常運転 3 0 秒後に、A / F = 1 0 ~ 1 3 の雰囲気変動を加える制御を 2 ~ 4 秒間行う。

表 3 及び 4 には、本制御を行った際の E . O . E（エンジン排出エミッション量 : Engine out Emission）及び N O x 浄化触媒入口における [H 2 / T R] d を示し、H 2 富化手段より上流又は H 2 富化を行う前の排気ガスにおける [H 2 / T R] u も示す。また、この際の N O x 浄化触媒入口における [H 2 / C O] も示す。なお、表中の値（濃度比）はガスクロマトグラフィーにて測定したものであり、A / F = 1 0 ~ 1 3 の制御を行った区間の平均組成比である。

【 0 1 1 8 】

表 3 及び表 4 より、比較例の浄化システムに比べ、実施例の浄化システムでは触媒活性が高く、後述する本発明の効果を確認することができた。

また、現時点では、これら実施例のうち、テールパイプエミッション低減の観点から実施例 9-9（実施例 3-14）が最も良好な効果を示していると言える。

なお、図 16 に、比較例 5（比較例 2）の浄化システムと実施例 9-1（実施例 3-1）の浄化システムの LA4 モードにおける H₂ 生成挙動をグラフ化して示すが、両者を比較すると、実施例 9-1 の浄化システムにおいて水素生成量（NO_x 浄化触媒入口での測定）が多いことも明らかである。

【0119】

また、実施例 12-1 及び 12-2 において、該 NO_x 浄化触媒は、燃料中に微量含まれる硫黄分によって被毒劣化を受け易く、長時間使用するうち、NO_x 吸着・浄化性能が徐々に悪化するという問題点があった。

該排気浄化システム（実施例 13-1 及び 13-2）では、NO_x 浄化触媒に流入する排気ガス成分中に意図的に H₂ を含有させるため、この H₂ が該 NO_x 浄化触媒の硫黄被毒を緩和し、触媒性能の悪化を緩和できるとともに、走行中に触媒温度が 500℃ 以上に上昇すると、該 NO_x 吸着触媒に付着した硫黄分が除去される。

該 NO_x 吸着触媒としては、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも一種とを含有することが有効であるが、特にマグネシウムを含有することが好ましい。

【0120】

（実施例 14）

<水素含有ガス供給装置（外部系）>

図 17 に、本発明の排気ガス浄化システムの他の実施例を示す。なお、上述の排気ガス浄化システムの部材と実質的に同一の部材には同一番号を付し、その説明を省略する。

図 17 において、この浄化システムは、排気ガス流路外に設置した水素含有ガス供給装置を備えた例であり、この水素含有ガス供給装置は、炭化水素燃料 F と空気 A から水素含有ガスを生成する改質触媒 20 と、ガス供給手段 24 とを備え

ている。この浄化システムでは、エンジン 10 の排気マニホールドの下流にいわゆるマニ触媒 1' が配置され、その下流に NOx 浄化触媒 2 が配置されており、上記水素ガス供給装置は両者の中間（NOx 浄化触媒 2 の上流）に配置されており、水素含有ガスの導入により、NOx 浄化触媒 2 の入口ガス組成（H₂ 比率；[H₂/TR]）を本発明所定の値に制御できる構成となっている。

【0121】

また、この浄化システムにおいては、改質触媒 20 の上流に酸素濃度検出手段 22、下流に温度検出手段 23 が設置されており、更に下流には生成した水素含有ガスを一時的に貯蔵する H₂ 貯蔵手段 21 が設置されている。

水素含有ガスの生成は、改質触媒 20 における炭化水素系燃料 F と空気（酸素）A との水蒸気改質反応、部分酸化反応及び CO 変成反応などの改質反応によって行われるが、本実施例の浄化システムでは、酸素濃度検出手段 22 によって検出された酸素濃度を基に、燃料 F の導入量に対する空気 A の導入量を適切に制御できる。

また、温度検出手段 23 によって改質触媒 20 の温度を検出できるので、検出された触媒温度が所定温度以下で改質触媒 20 が活性化されていない場合には、燃焼 F の導入量を減少し、空気 A の導入量を増大して酸素濃度を高くして、水素含有ガスの生成に適切な雰囲気制御を行うことも可能である。

【0122】

上述の如く生成された水素含有ガスは、H₂ 貯蔵手段 21 に貯蔵され、ガス供給手段 24 によって、排気ガス流路の NOx 浄化触媒 2 の上流に導入されるが、流量制御弁 24a によって導入のタイミングを制御することが可能である。

例えば、本実施例の浄化システムにおいては、マニ触媒 1' の下流に空燃比（A/F）検出手段が設置されているので、水素含有ガスの導入は、マニ触媒 1' 出口の A/F 値の外、エンジン 10 の吸入空気量、エンジン出口の排気ガスの A/F 値、NOx 浄化触媒入口の排気ガスの温度等をモニターし、NOx 浄化に適した条件の時に効率よく行うことができる。

【0123】

なお、本実施例において、マニ触媒 1' は通常の排気ガス浄化触媒であれば十

分であり、本発明に係る触媒系の水素富化手段（水素富化触媒；水素生成触媒、 $\text{CO} \cdot \text{HC}$ 選択酸化触媒、水素消費抑制触媒及びこれらの組合せ）である必要はない。但し、マニ触媒 1' として、かかる水素富化触媒を使用することは、 NO_x 浄化触媒 2 の入口ガス組成を制御する上で極めて有効である。

【 0 1 2 4 】

次に、本実施例における水素含有ガスの供給制御や、排気ガス浄化システムの運転方法などにつき説明する。

図 2 0 は、本実施例における水素含有ガス供給制御の一例を示すフローチャートであり、本実施例の排気ガス浄化システムにおいて所望のタイミングで実行される割り込みルーチンを示している。

なお、かかるルーチンは、温度センサ、回転センサやエアフローメータからのデータ信号に応じた電子制御ユニット（図 2 の ECU 1 3 参照）での演算により、処理実行される。

【 0 1 2 5 】

図 2 0 に示したフローチャートにおいて、まず、基本燃料噴射時期 TP に対する補正係数 K が 1. 0 よりも小さいか否か、即ちリーン空燃比となっているかどうか判別される（ステップ 3 0 0）。 $Z < 1. 0$ のとき、即ちリーン空燃比のときは、次のステップに進み、現在の機関回転数 NE が機関回転数の累積値 ΣNE に加算され、新しい累積値 ΣNE となる（ステップ 3 0 1）。

【 0 1 2 6 】

更に次のステップに進み、 ΣNE が、予め定められた値 SNE よりも大きいかが判別される（ステップ 3 0 1'）。

この SNE は予め実験により求められており、当該 NO_x 吸収材の NO_x 飽和吸収量以下の特定値（ NO_x 準飽和吸収量）に相当する、機関回転数の累積値を示している。なお、 NO_x 飽和吸収量は温度によっても変動するが、この SNE は温度条件をも加味したものである。また、上記 NO_x 準飽和吸収量は、 NO_x 飽和吸収量以下の値であれば問題ないが、大気中への未浄化 NO_x の放出を確実に回避すべく、通常、 NO_x 飽和吸収量の 5 0 ～ 8 0 % の値が採用される。

$\Sigma NE \leq SNE$ のとき、即ちその時点における NO_x 推定吸収量が NO_x 準飽

和吸収量以下のときは、処理サイクルを完了し、 $\Sigma NE > SNE$ のとき、即ちその時点における NO_x 推定吸収量が、 NO_x 準飽和吸収量を超えたときは、次のステップへ進む。

【0127】

次のステップでは機関空燃比制御フラグがセットされる。フラグがセットされると別途電子制御ユニットにより実行される燃料噴射制御ルーチンで機関空燃比がリッチになる様に燃料噴射量が設定され、 NO_x 吸収材に流入する排気空燃比がリッチ側に移行する。

ここで、 NO_x 吸収材上流の排気空燃比がリッチに反転したか否かを判別し（ステップ302）、排気ガス空燃比がリッチに反転した時、次のステップに移行し、水素含有ガス供給による NO_x 浄化フラグがセットされる（ステップ303、304）。

【0128】

そして、 NO_x 浄化フラグがセットされると（ステップ304）、水素含有ガス供給装置の制御弁24aが開かれ、 NO_x 浄化触媒2の上流側の排気ガス流路に水素含有ガスが供給される（図17参照）。なお、排気ガス空燃比の検出には、空燃比に比例した出力を発生するセンサや、理論空燃比を境にオン／オフ的に出力を発生するセンサ（O2センサ等）が用いられる。

その後、ステップ305では、カウント値Cが1だけインクリメントされる。また、次のステップ306では、カウント値Cが、ある定められた値C0より大きくなったか否かが判別される。C ≤ C0の時は処理ルーチンを完了し、C > C0のときはステップ307へ進み、 NO_x 浄化フラグがリセットされる。

NO_x 浄化フラグがリセットされると水素含有ガス供給が終了し、 NO_x 浄化触媒2に流入する排気ガスの空燃比は NO_x 浄化フラグセット以前のリーン空燃比に復帰し、このルーチンを終了する。

【0129】

次に、図21を参照して、本実施例の排気ガス浄化システムにおける内燃機関の運転条件を説明する。

まず、基本燃料噴射時期TPが算出される（ステップ400）。次に、内燃機

関がリーン燃焼を行うか否かが判別される（ステップ401）。リーン燃焼を行うべき状態であると判別されたときは、次のステップにおいて、補正係数は $K < 1.0$ とされ（ステップ405）、次に補正係数 K は K_t とされ（ステップ406）、次のステップに進む。

次のステップ407では、 NO_x 浄化フラグがセットされているか否かを判別する。フラグがセットされていると判別されるときは、次のステップ408に進み、リッチ燃焼に移行する。

【0130】

次に、図22を参照して、本実施例の排気ガス浄化システムにおける内燃機関運転制御の他の例について説明する。

ここではディーゼル機関での運転制御の例を示す。

NO_x 浄化フラグがセットされていると判断されたとき（ステップ507）、排気ガスをリッチ状態へ移行するために、吸気が絞られ、燃料噴射時期を進角させられる（ステップ508）以外は、上記同様の処理が行われる。

【0131】

次に、図23を参照して、 H_2 含有ガスの供給方法について説明する。

NO_x 浄化フラグがセットされていると判別されるときは（ステップ601）、 H_2 含有ガス供給装置の制御弁24aが開放され、 H_2 含有ガスが供給される（ステップ406）。

次に、排気ガスの空燃比がリッチかリーンか判別する（ステップ603）。リッチ状態であると判別された場合は H_2 含有ガスを供給し続け、リーン状態であると判別された場合は供給を停止する（ステップ604）。

【0132】

H_2 含有ガスの供給方法の他の例を、図24に示す。

NO_x 浄化フラグがセットされていると判別されるときは（ステップ701）、 H_2 含有ガス供給装置の制御弁24aが開放され、 H_2 含有ガスが供給される（ステップ702）。

次に、排気ガス中の H_2 濃度を検出し（ステップ703）、所定の濃度でなかった場合には（ステップ704）、 H_2 濃度が所定値以上になるように H_2 含有

ガス供給装置から供給されるH₂含有ガス量を増加させる（ステップ705、706）。

次に、排気ガスの空燃比がリッチかリーンか判別する（ステップ707）。リッチ状態であると判別された場合はH₂含有ガスを供給し続け、リーン状態であると判別された場合は供給を停止する（ステップ708）。

【0133】

次に、図25を参照して、本実施例の排気ガス浄化システムにおけるH₂ガス含有ガスの生成に関する炭化水素系燃料改質部の運転制御について説明する。

図17を参照して、この排気ガス浄化システムは、改質触媒20に燃料Fを供給する燃料供給装置と、空気Aを供給する空気供給装置を備える。また、改質触媒20の入口には供給空気量を制御する酸素濃度検出手段22が設けられ、改質触媒20の運転状況を検出する温度検出手段23も設けられている。

なお、温度検出手段23は、改質触媒20中の最高温度部分を検出するのが好ましいが、改質触媒20の出口温度を検出しても構わない。

【0134】

まず、改質触媒20の温度を検出する。

改質触媒20の温度T₁が所定温度Tより低い場合は、改質触媒が運転条件になっていないことを示している（ステップ802）。この場合、T₁>Tとなるまで空気量を増加させる。この時の空気量は、炭化水素系燃料Fを部分酸化により改質するために必要な酸素量よりも多い酸素量を供給できる空気量となっている。これにより炭化水素系燃料Fを酸化燃焼させ、改質触媒20の温度を急速昇温することができ、瞬時に改質触媒運転状態に移行することができる。

一方、T₁>Tとなったら、供給する空気量を炭化水素系燃料を部分酸化により改質するために必要な酸素量となるように空気量を制御する（ステップ802、803及び804）。

【0135】

（実施例15）

図18に、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の例を示す。

本実施例の排気ガス浄化システムは、排気ガスEを利用するものであり、改質

触媒 20 に供給する空気をエンジン 10 から排出される排気ガス E を用いる空気供給装置を介して賄うことにした以外は、実施例 14 のシステムと同一の構成を有し、上記同様に制御・運転される。

このように、改質触媒 20 に供給する空気をエンジン 10 から排出される排気ガス E を用いることにより、排気ガスの熱量を有効に利用でき、改質触媒 20 の温度を急速昇温することができ、瞬時に改質触媒運転状態に移行することができる。また、排気ガス中の水蒸気を利用することができるので、部分酸化反応と水蒸気改質反応を併用でき、水素含有ガス中の水素濃度向上でき、使用する炭化水素系燃料の消費も抑制できる。

【0136】

（実施例 16）

図 19 は、本発明の排気ガス浄化システムの他の例を示すシステム構成図である。

本実施例の排気ガス浄化システムには、NO_x 浄化触媒 2 の入口近傍に水素濃度検出手段 40 が設けられており、本発明所定のガス組成制御（[H₂/TR]）を更に精密に実施できる構成となっている。

かかる水素濃度検出手段としては、本発明者らが特願 2000-117593 号（平成 12 年 4 月 19 日出願）に提案しているような、メタン濃度の変化から水素濃度を算出する水素濃度センサを挙げることができる。

【0137】

（比較例 6）

排気ガス流路内に NO_x 浄化触媒 2 のみを配置したシステムとした。

NO_x 浄化触媒の調製方法としては、実施例 1 と同様にして調製した触媒を用いた。本発明の範囲に属する上記実施例のシステムと比較すると、NO_x 浄化率が不十分であった。

【0138】

（比較例 7）

排気通路内の NO_x 浄化触媒 2 の上流に、通常用いられる三元触媒のみを配置したシステムとした。本発明の範囲に属する上記実施例のシステムと比較すると

、NO_x浄化率が不十分であった。

【0139】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、特定の水素富化手段を用い、NO_x浄化触媒に流入する還元成分の組成、特に還元成分中のH₂の組成比やCO/H₂比を制御し、かかる制御を行った排気ガスをNO_x浄化触媒に供給することとしたため、酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、しかも未浄化で排出されるHC及びCOを著しく低減し、特にエンジン始動直後の低温時に排出されるHC及びCOを効率良く浄化でき、エンジン始動直後から定常走行時まで高い効率でNO_xを浄化処理できる、排気ガス浄化システムが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

空燃比による排気ガス成分の違いを示すグラフである。

【図2】

本発明の排気ガス浄化システムの一実施例を示すシステム構成図である。

【図3】

ガス組成の制御を示す概念図である。

【図4】

ガス組成の制御を示す概念図である。

【図5】

ガス組成の制御法を示すフローチャートである。

【図6】

ガス組成の制御法の一例を示すフローチャートである。

【図7】

図6におけるH₂量/TR量の比率(K_h)を所定値以上にするために必要な燃料噴射時期の設定ルーチンを示すフローチャートである。

【図8】

NO_xの還元浄化におけるH₂供給開始及び終了を判定するために一定時間ご

とに行われる割り込みルーチンを示すフローチャートである。

【図 9】

触媒系水素富化手段の一例のウオッシュコート構造を示す断面図である。

【図 1 0】

触媒系水素富化手段の他の例のウオッシュコート構造を示す断面図である。

【図 1 1】

触媒系水素富化手段の他の例のウオッシュコート構造を示す断面図である。

【図 1 2】

触媒系水素富化手段の他の例のウオッシュコート構造を示す断面図である。

【図 1 3】

触媒系水素富化手段の他の例のウオッシュコート構造を示す断面図である。

【図 1 4】

触媒系水素富化手段の他の例のウオッシュコート構造を示す断面図である。

【図 1 5】

水素生成に適当又は不適当な触媒成分の配置・構成を示す断面図である。

【図 1 6】

水素の生成挙動を示すグラフである。

【図 1 7】

本発明の排気ガス浄化システムの他の実施例を示すシステム構成図である。

【図 1 8】

本発明の排気ガス浄化システムの更に他の実施例を示すシステム構成図である。

【図 1 9】

本発明の排気ガス浄化システムの他の実施例を示すシステム構成図である。

【図 2 0】

本発明の排気ガス浄化システムにおける水素含有ガス供給制御の一例を示すフローチャートである。

【図 2 1】

本発明の排気ガス浄化システムにおける内燃機関の運転制御の一例を示すフロ

ーチャートである。

【図 2 2】

本発明の排気ガス浄化システムにおける内燃機関の運転制御の他の例（ディーゼル機関）を示すフローチャートである。

【図 2 3】

水素含有ガスの供給方法の一例を示すフローチャートである。

【図 2 4】

水素含有ガスの供給方法の他の例を示すフローチャートである。

【図 2 5】

水素含有ガスを生成する燃料改質部の運転制御の一例を示すフローチャートである。

【符号の説明】

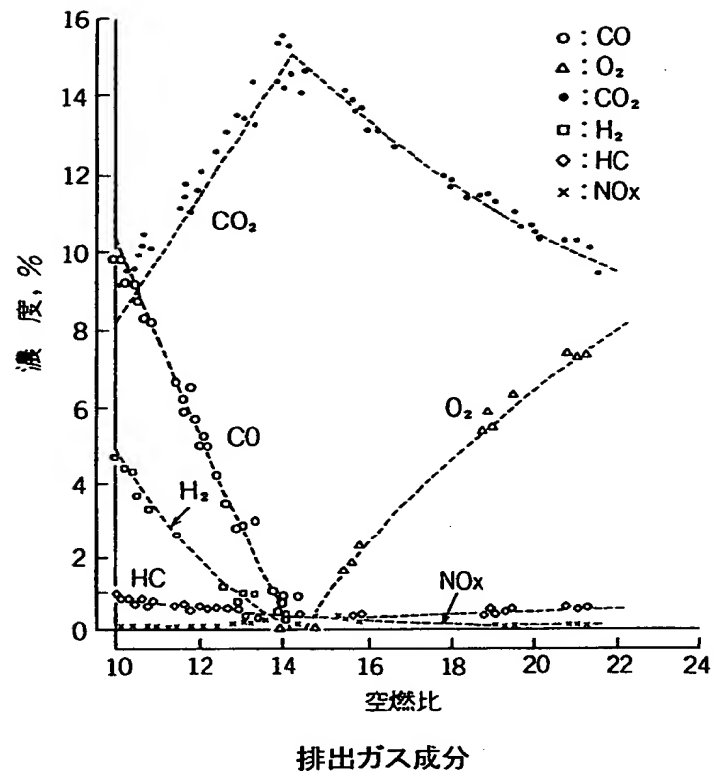
- 1 水素富化触媒
- 1' マニ触媒
- 2 NO_x 浄化触媒
- 10 エンジン
- 11 燃料噴射装置
- 12 O₂ センサー
- 13 ECU
- 14 H₂ 発生装置
- 20 改質触媒
- 21 H₂ 貯蔵手段
- 22 酸素濃度検出手段
- 23 温度検出手段
- 24 ガス供給手段
- 24 a 流量制御弁
- 30 空燃比検出手段
- 40 H₂ 濃度検出手段
- F 炭化水素系燃料

A 空気

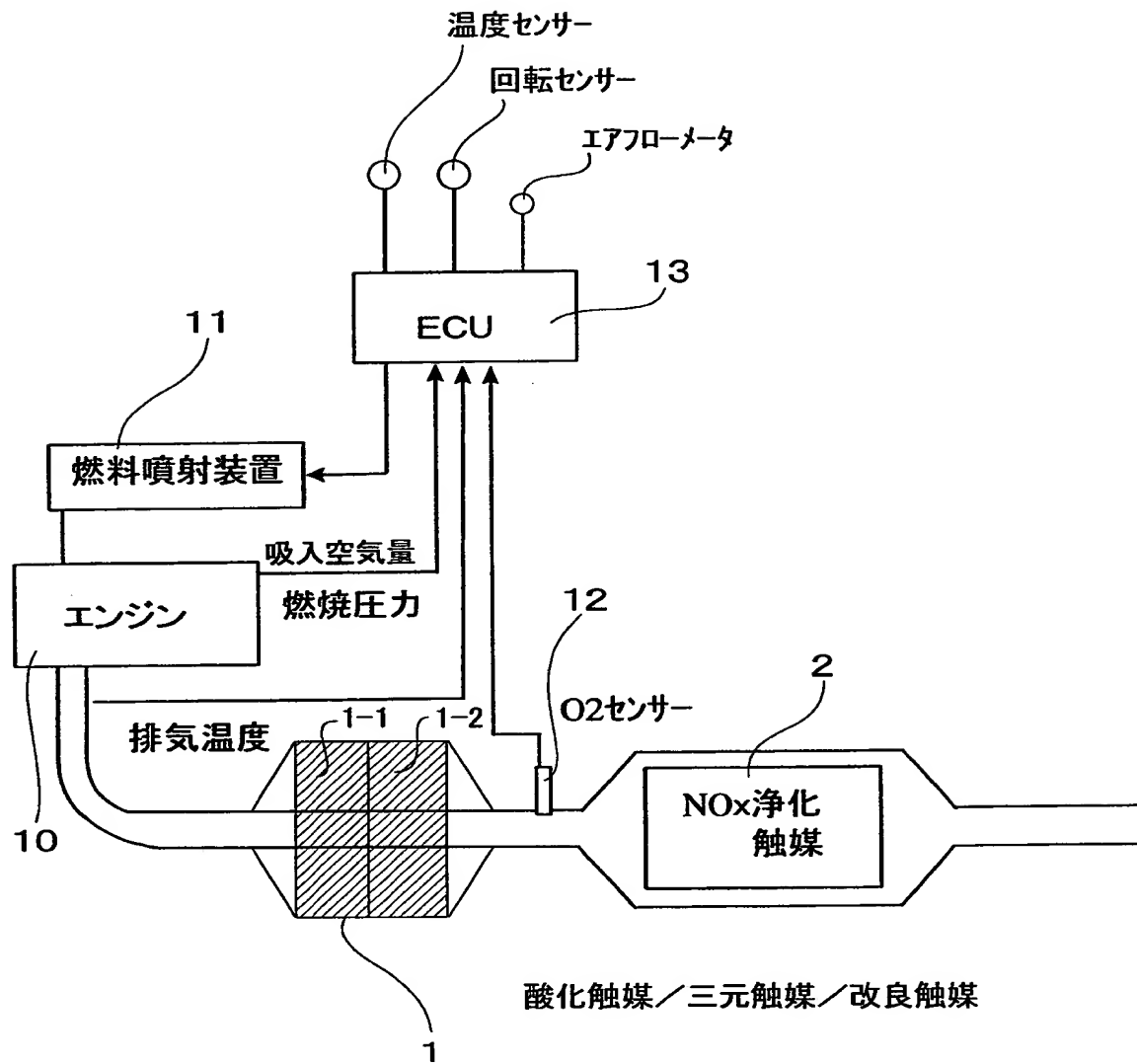
E 排気ガス

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

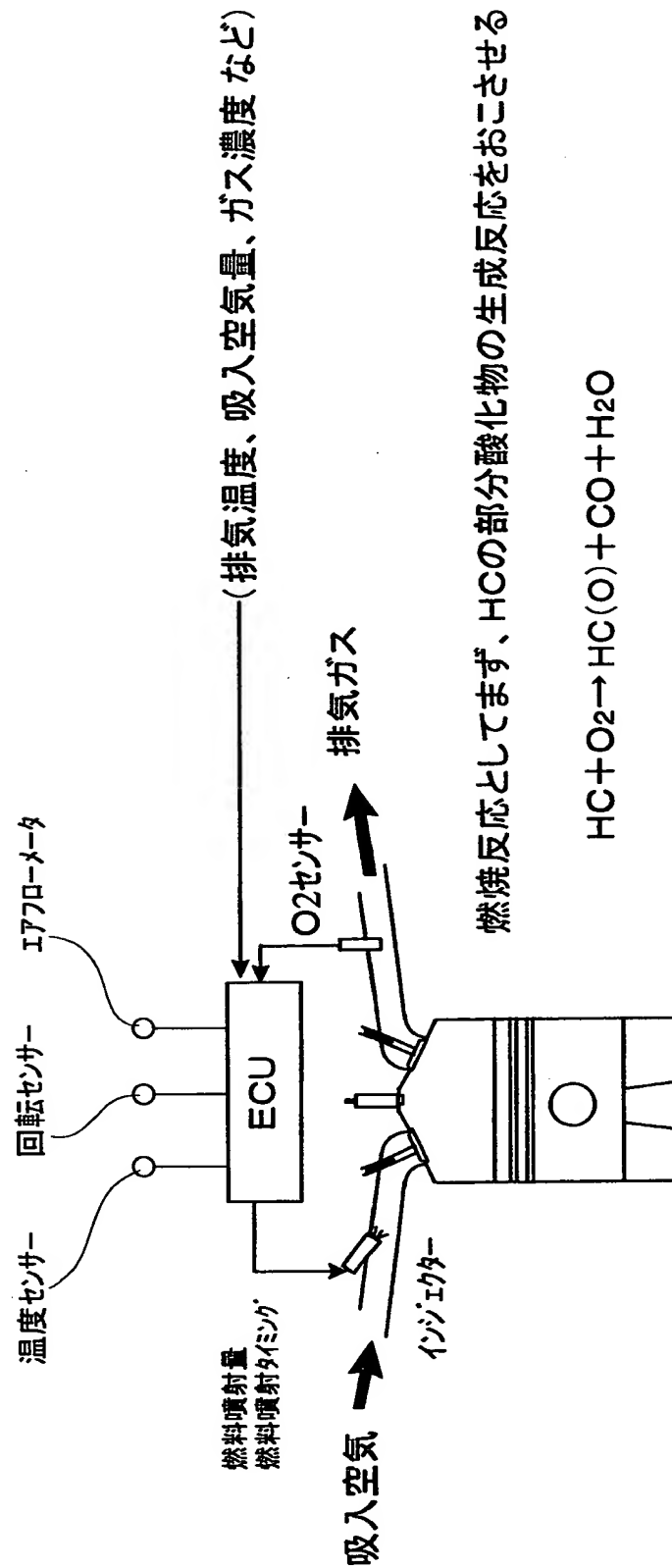


(1) SRH1~27, SXR1~5

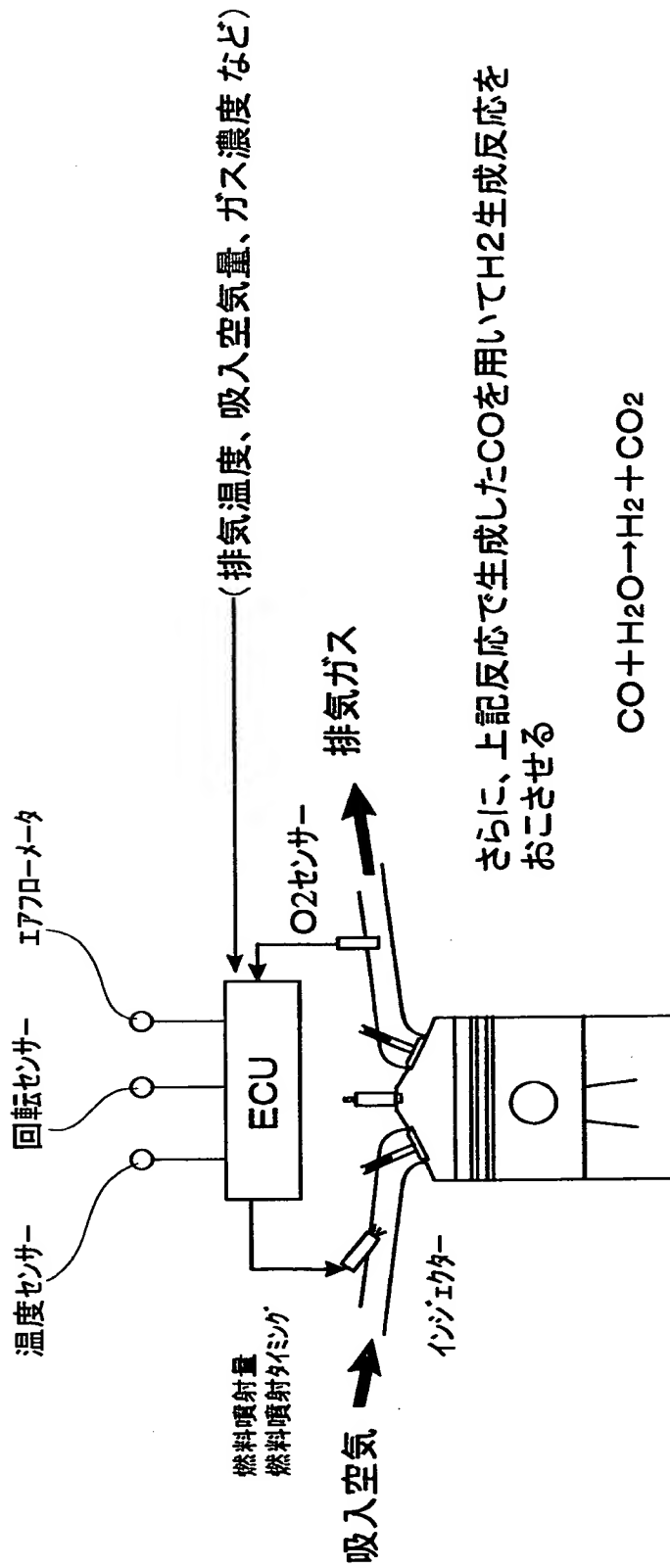
(2) 1の上流 SX1~5
1の下流 SR1~14, NO1~2

(3) 三元触媒 TWC1~2

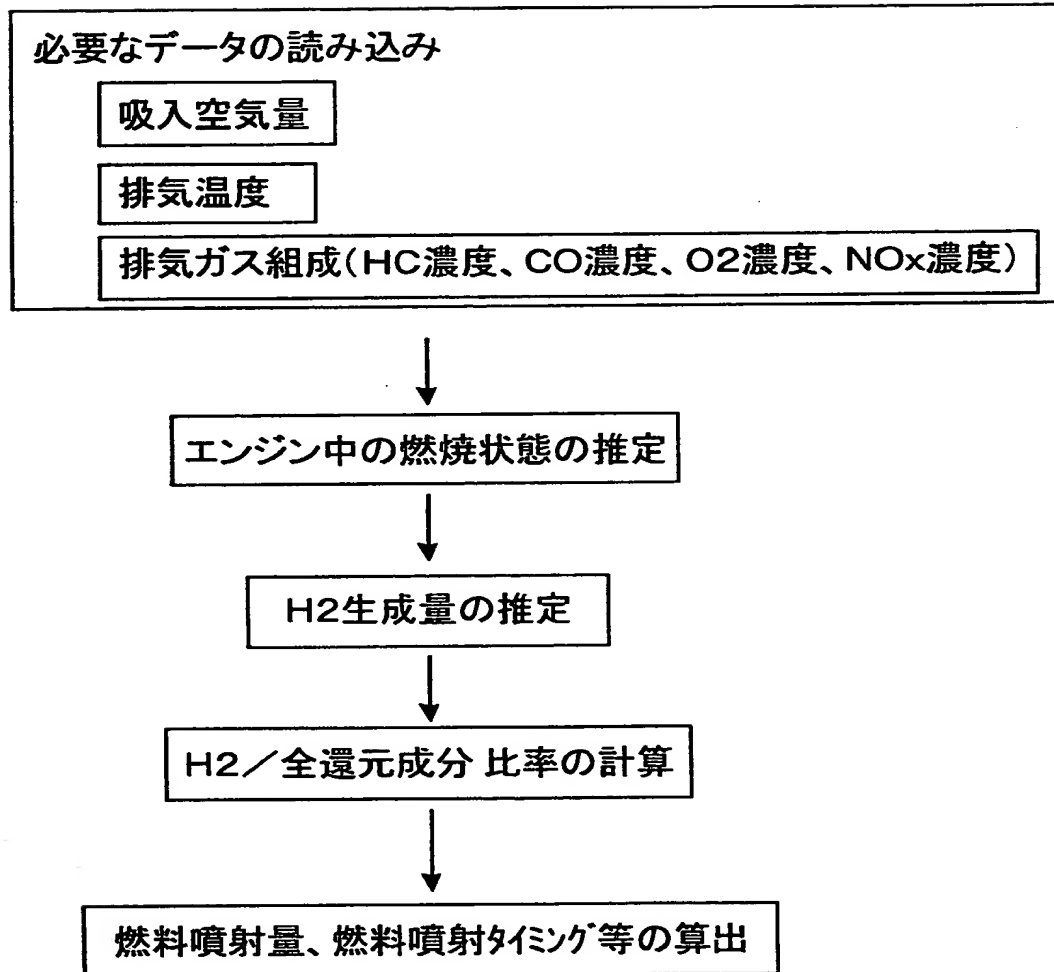
【図 3】



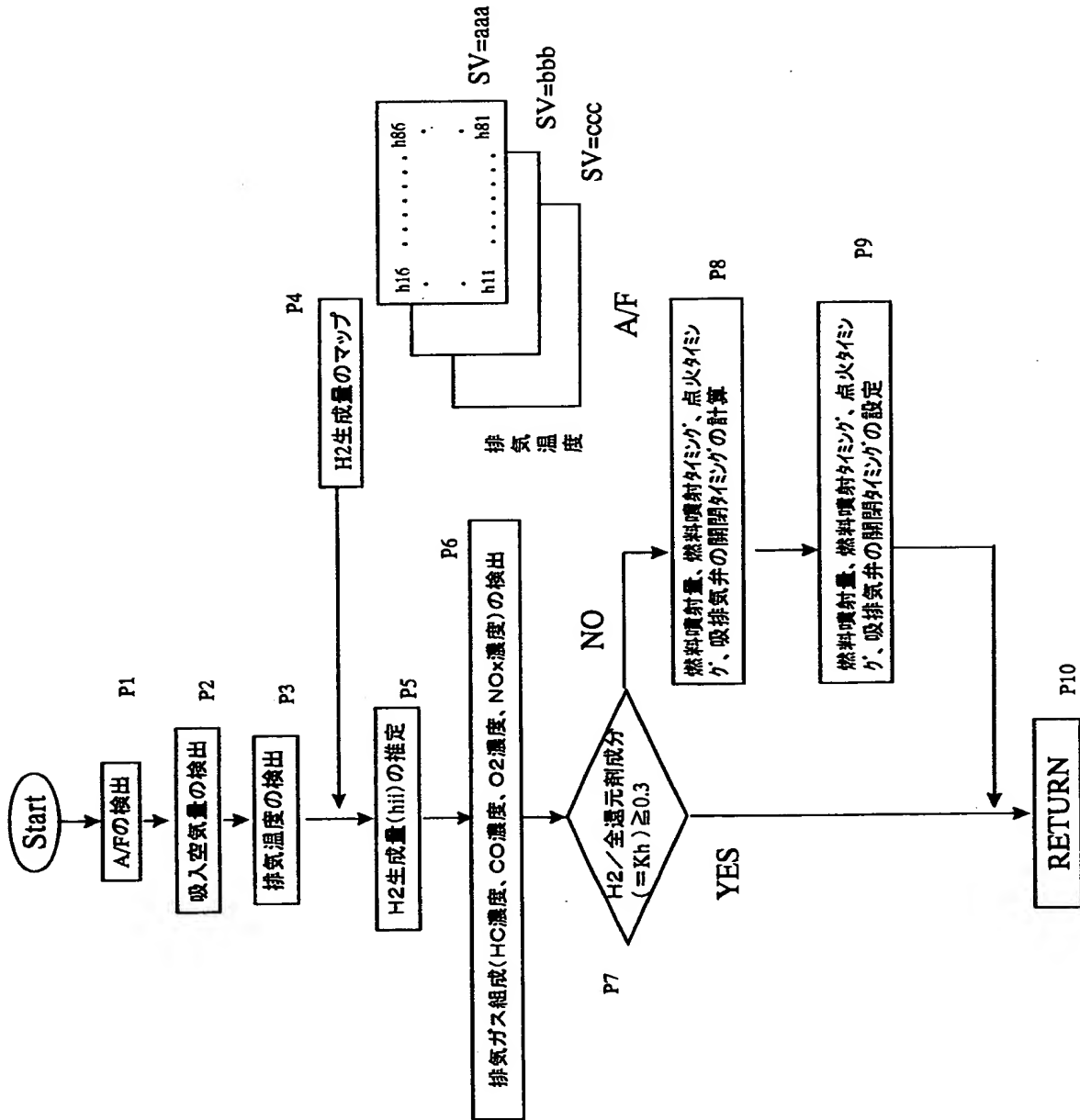
【図4】



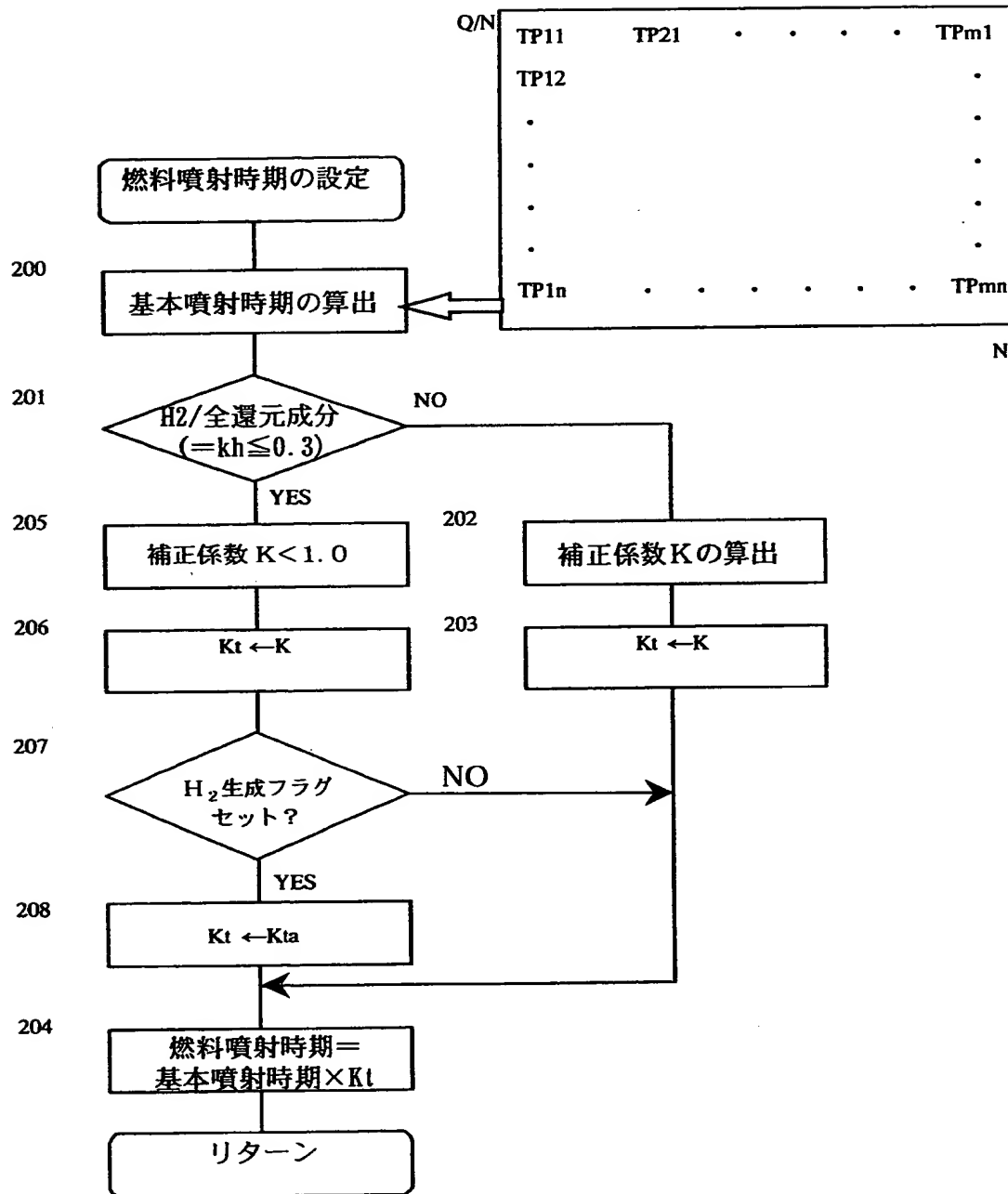
【図5】



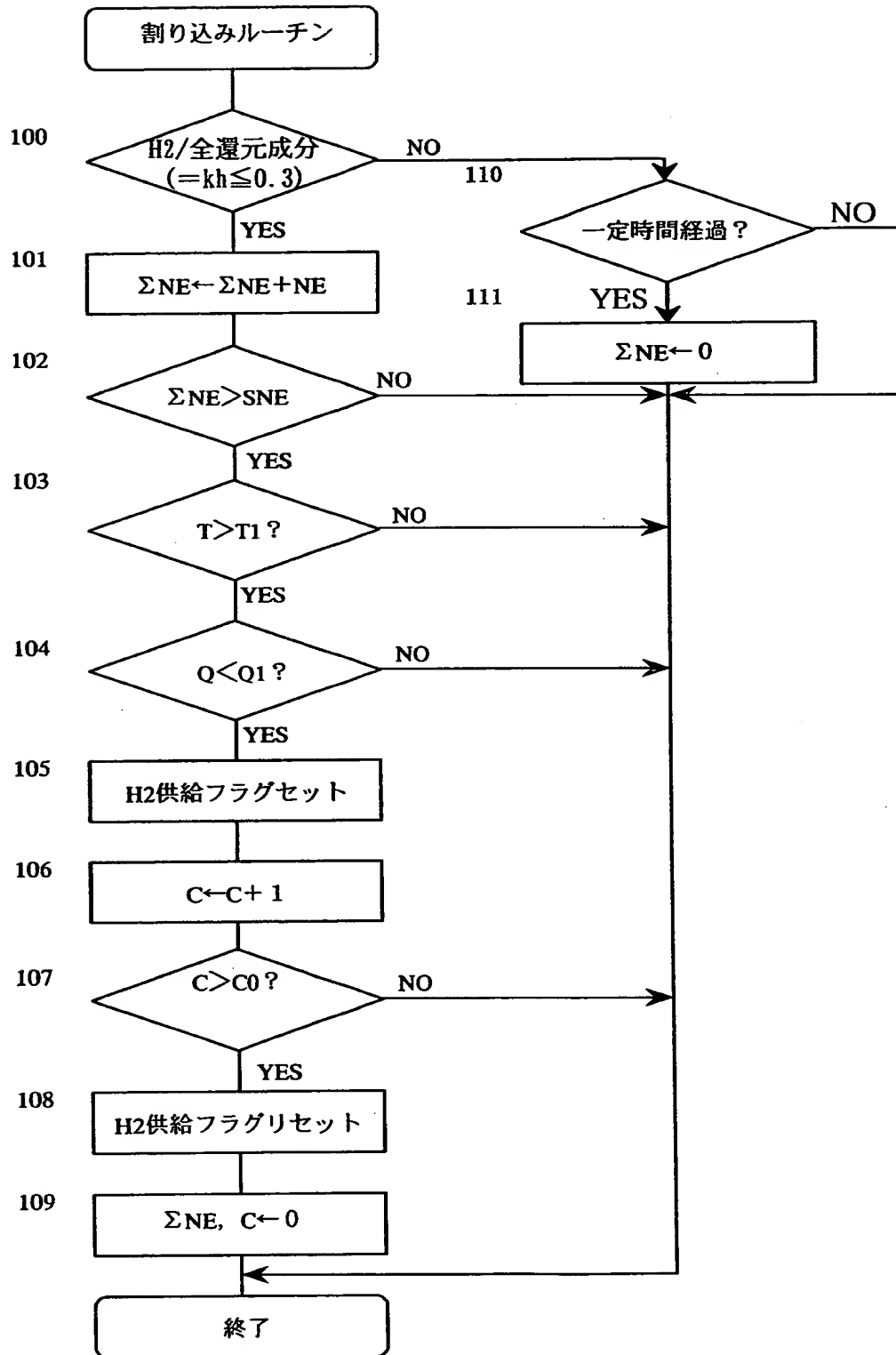
【図 6】



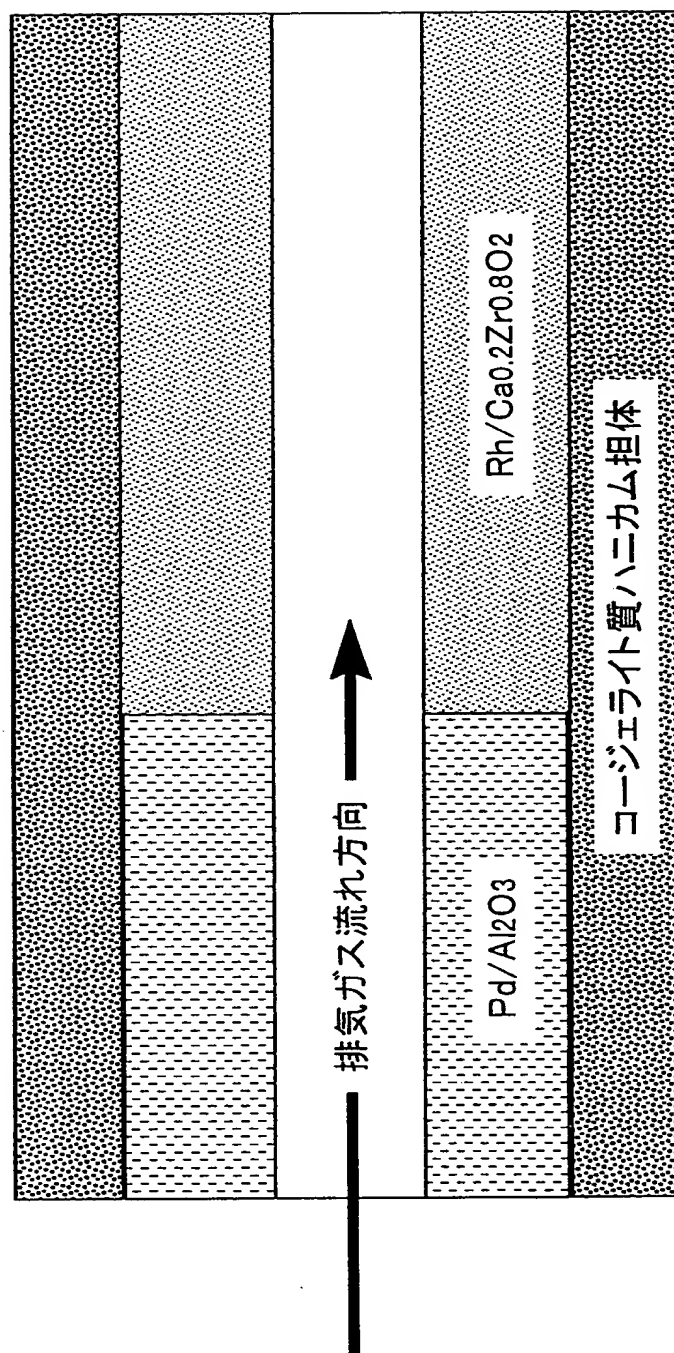
【図 7】



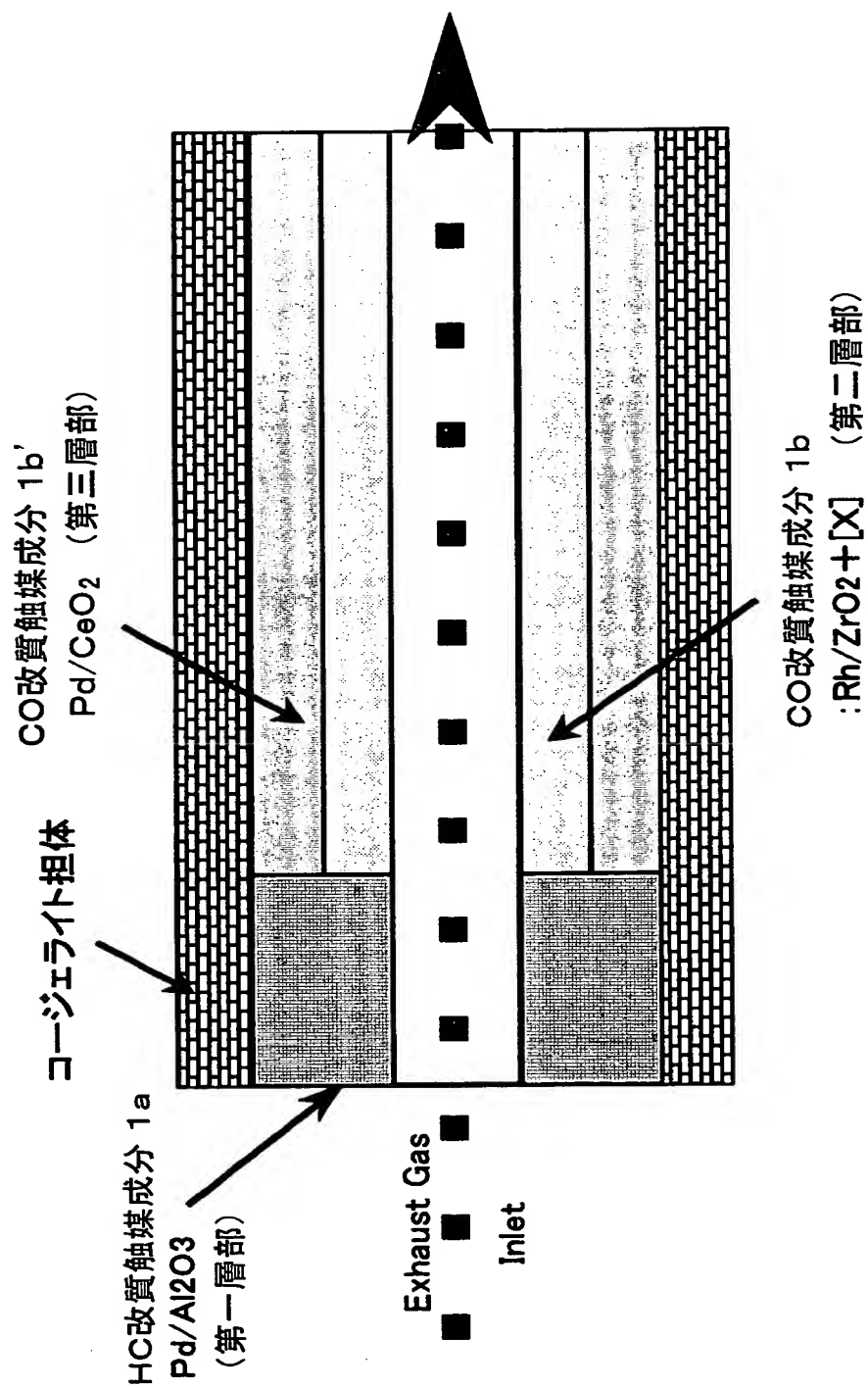
【図 8】



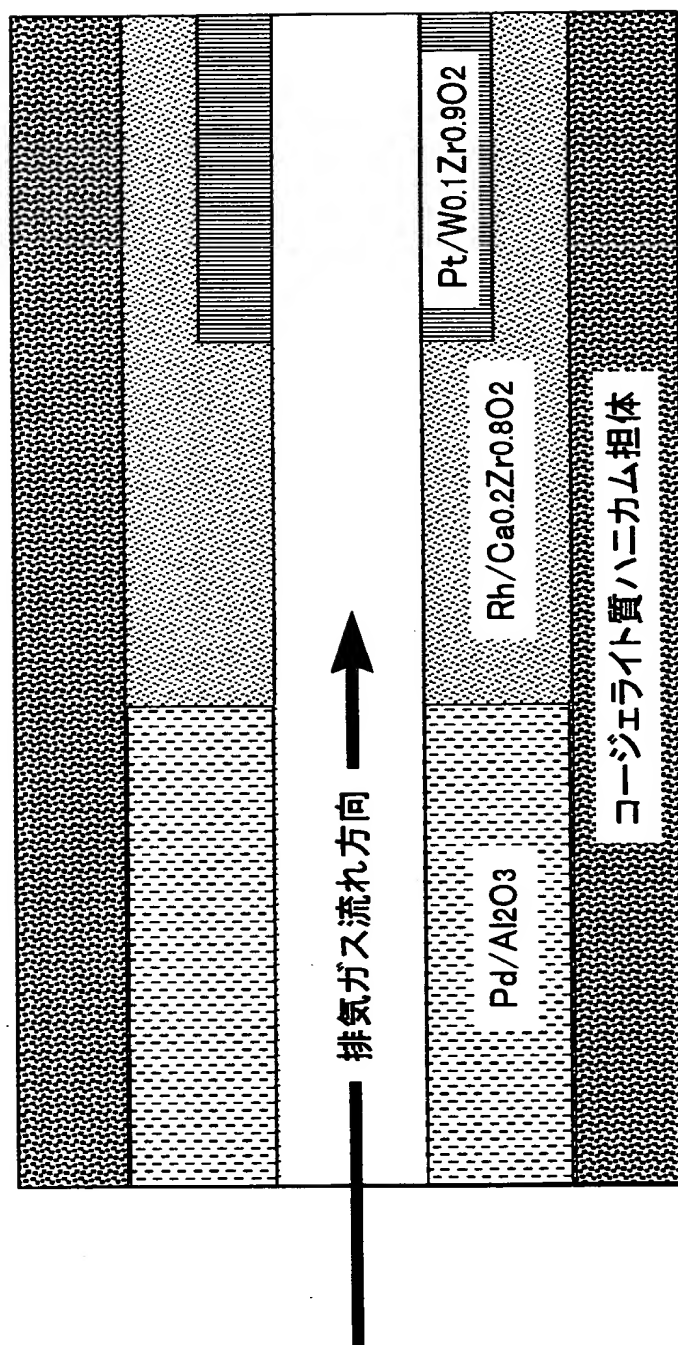
【図9】



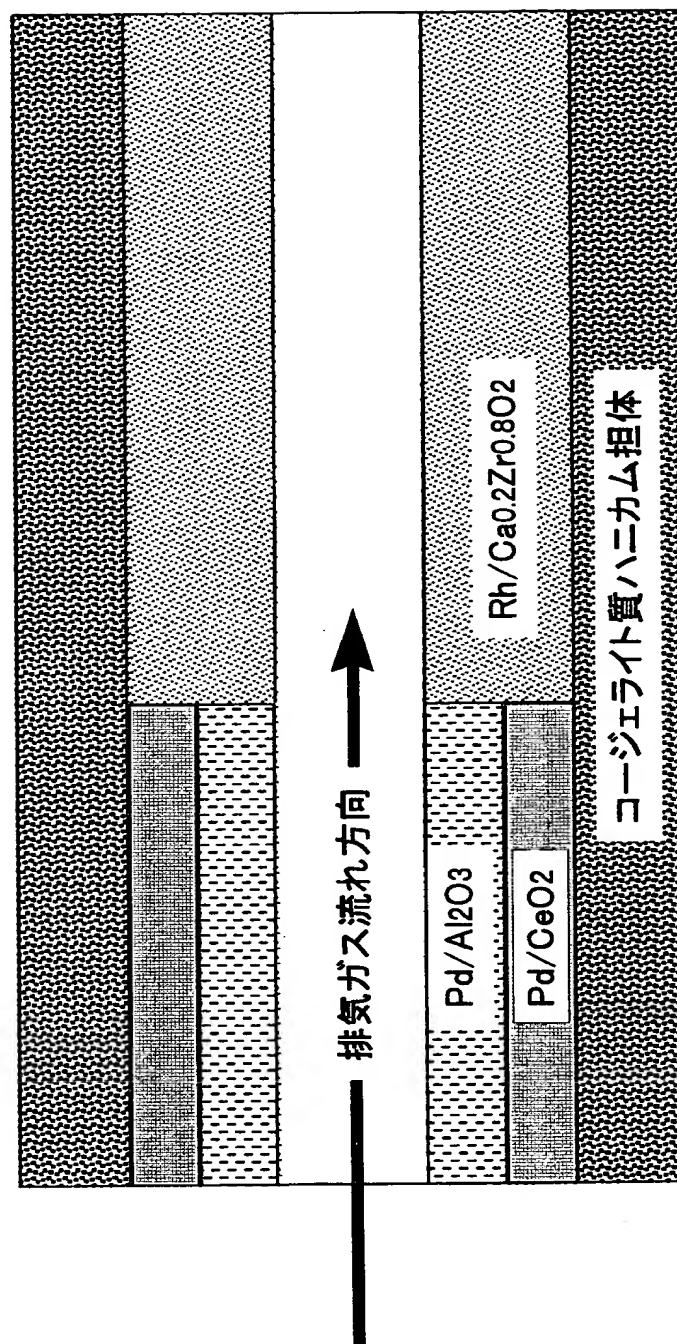
【図 10】



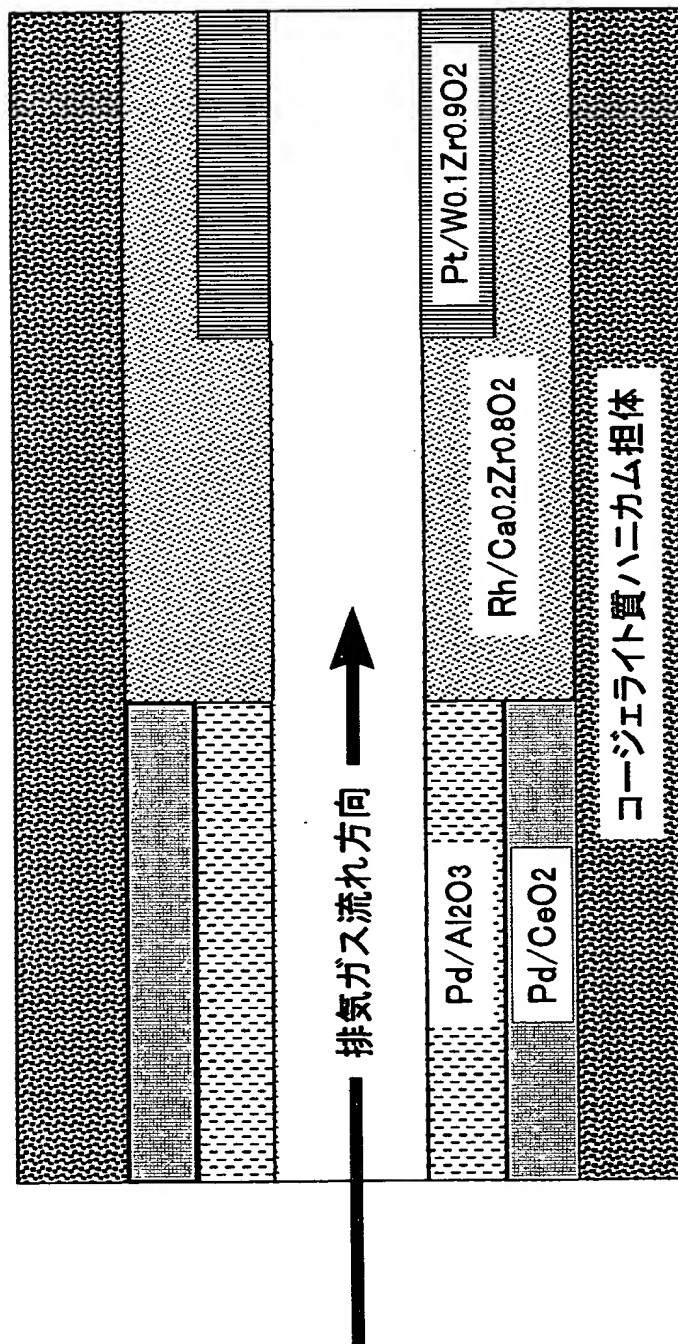
【図 1 1】



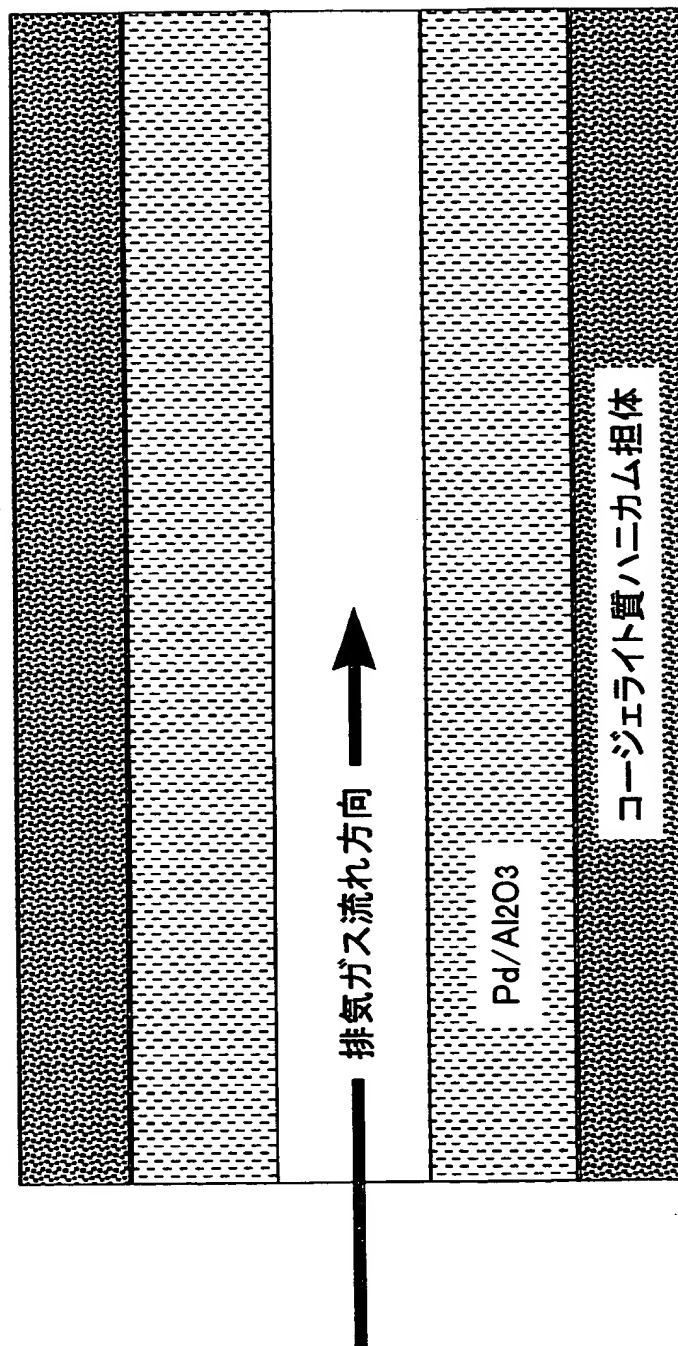
【図 12】



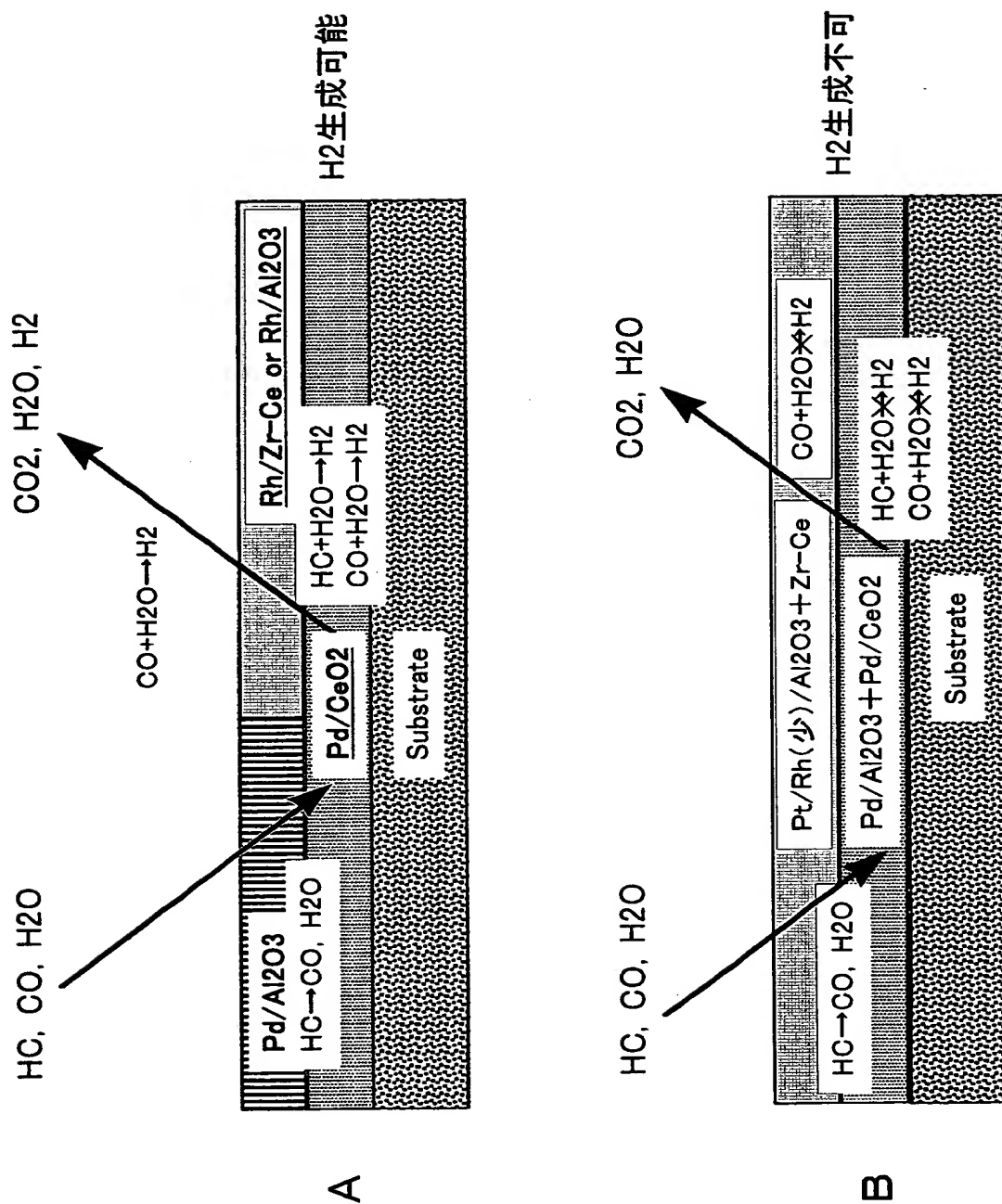
【図 13】



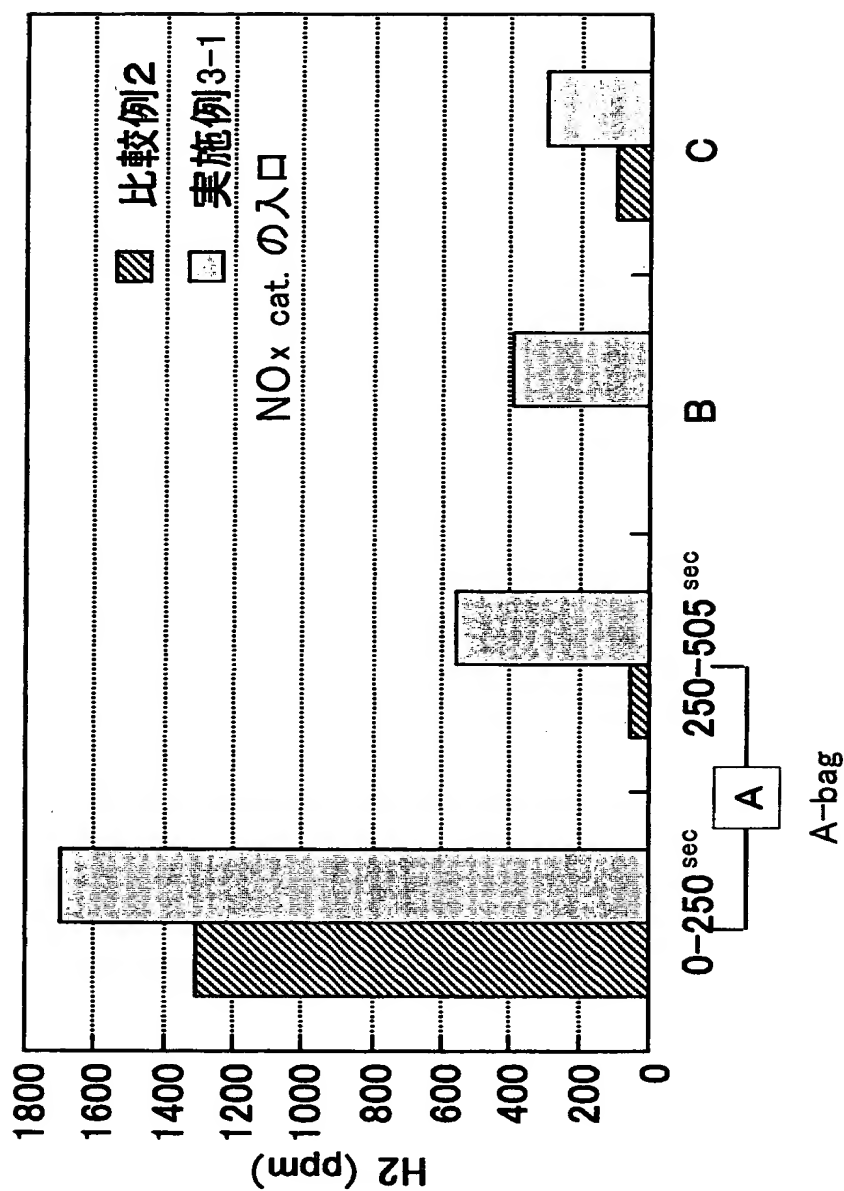
【図 1 4】



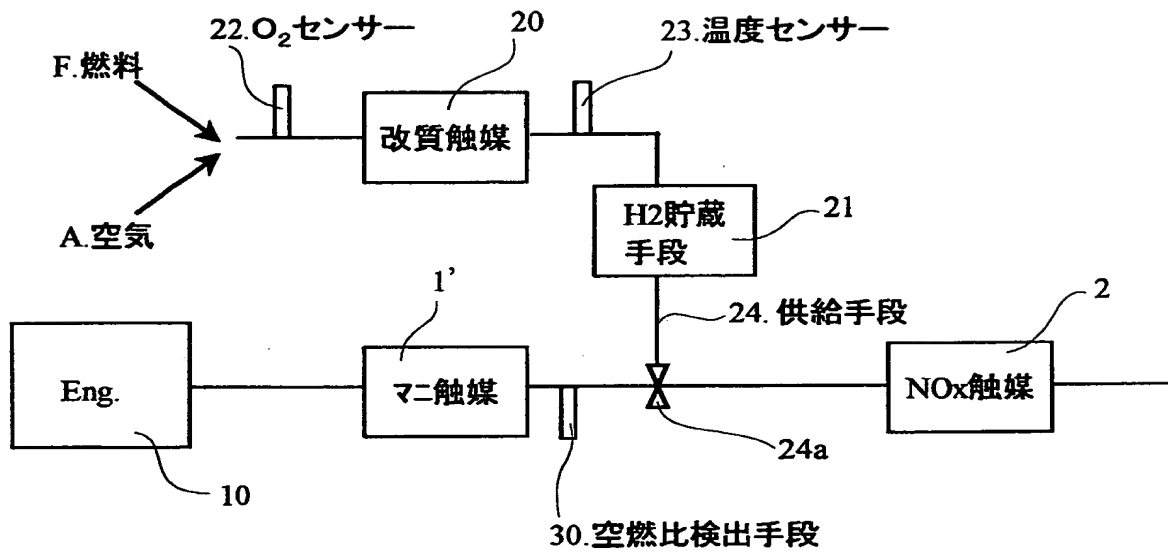
【図 1 5】



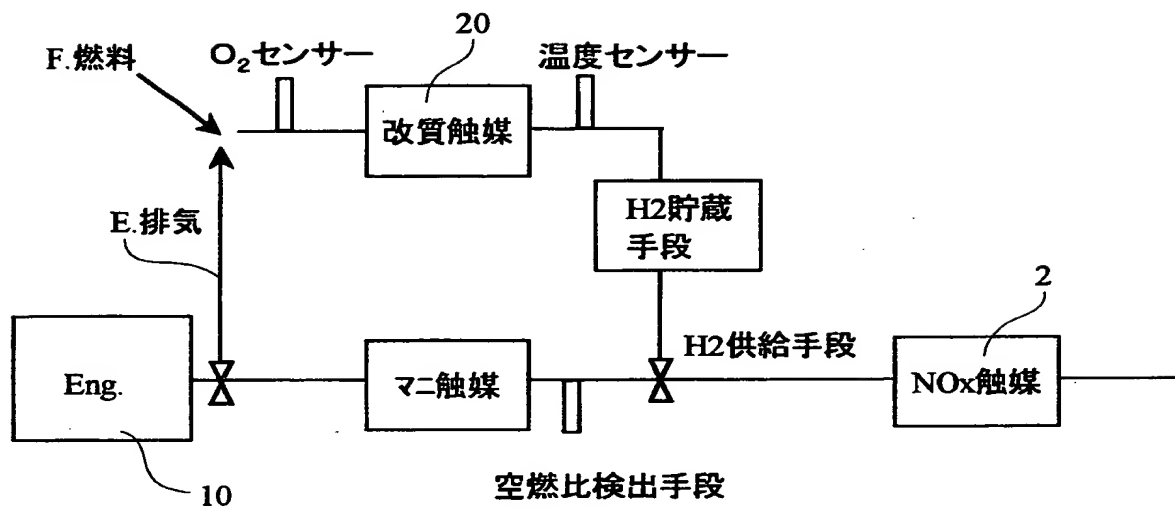
【図 16】



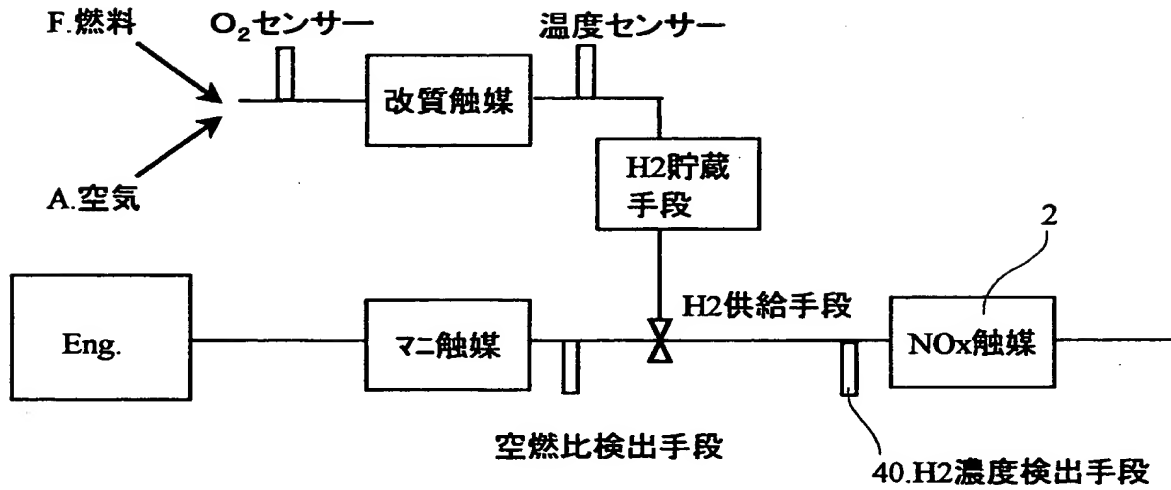
【図 1 7】



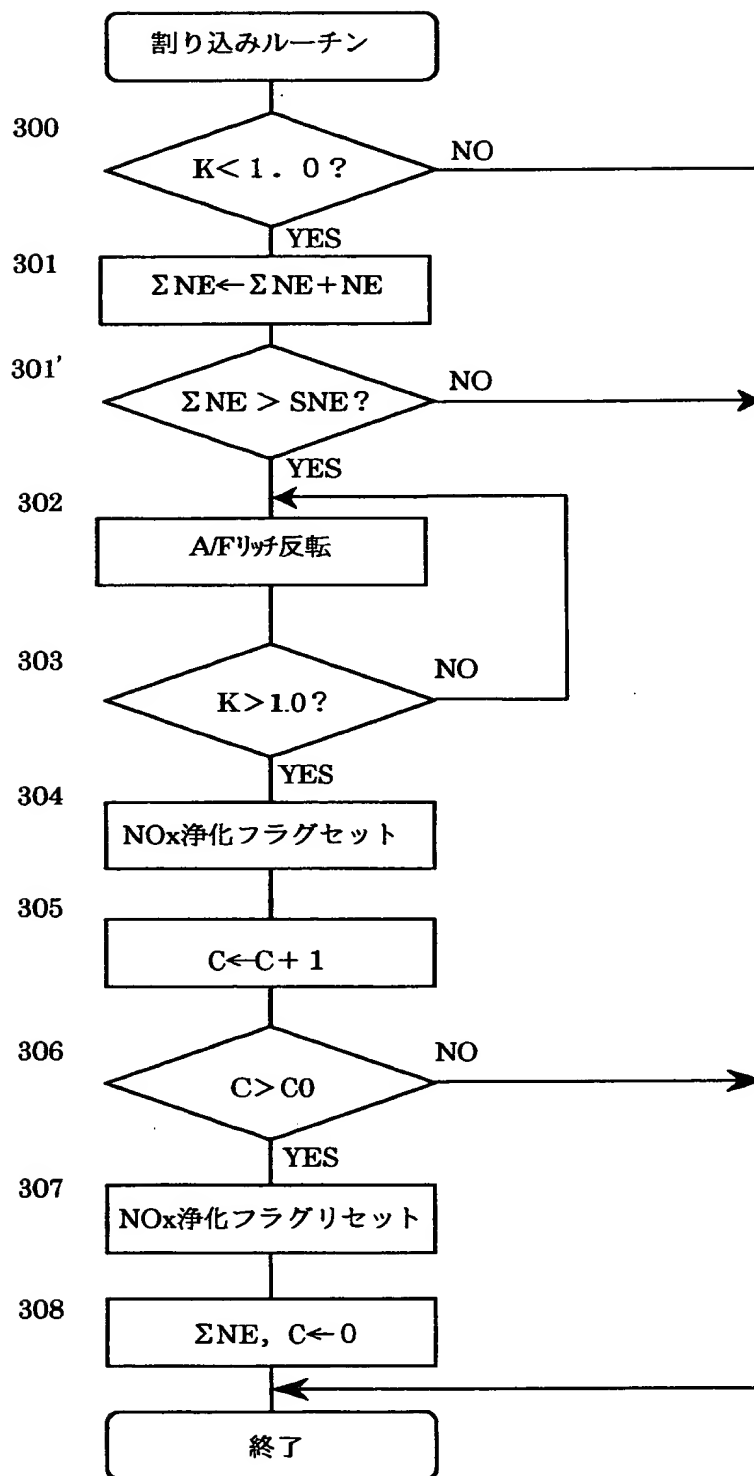
【図 18】



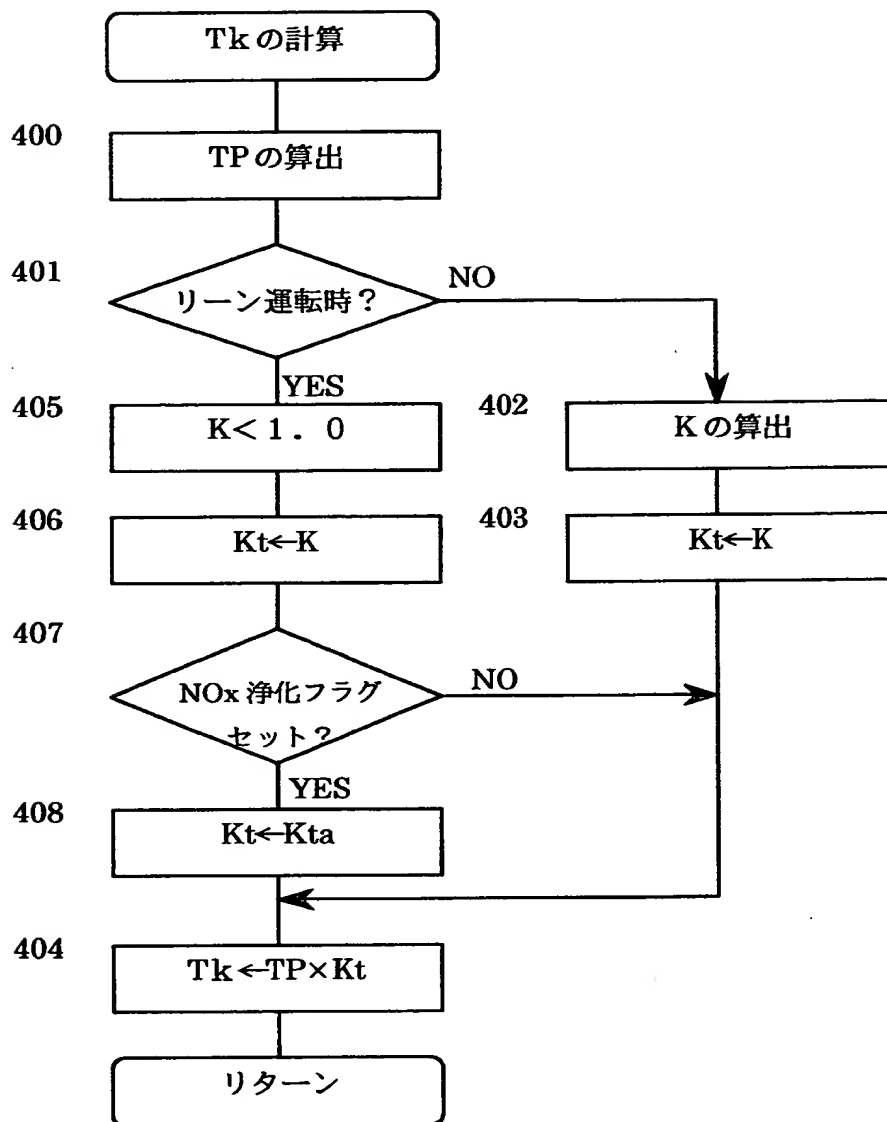
【図 19】



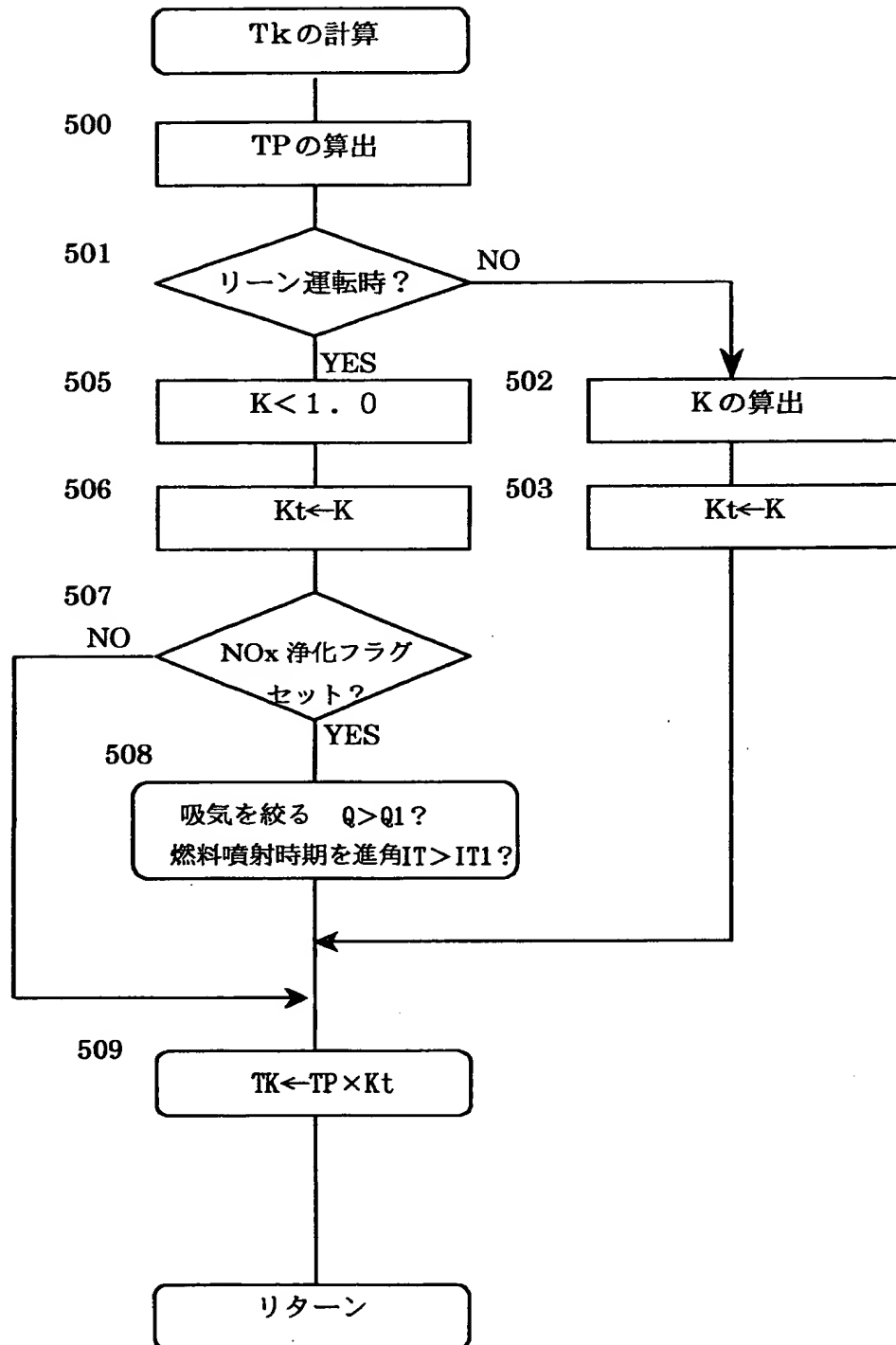
【図 20】



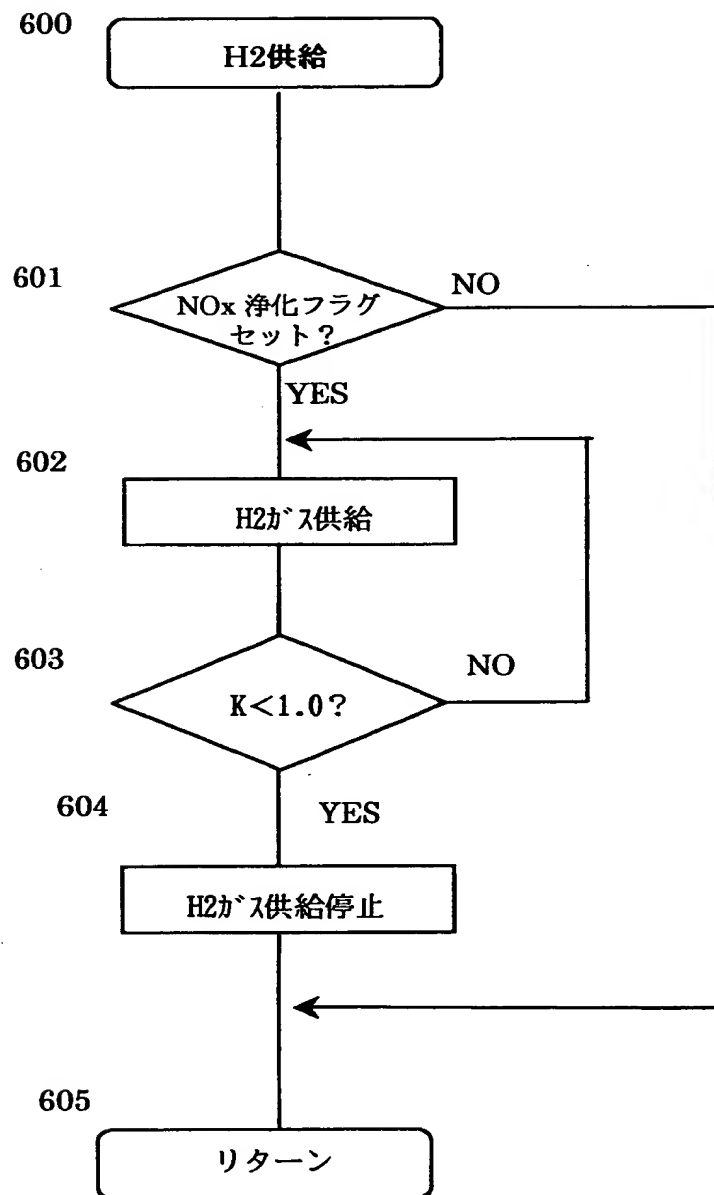
【図 2 1】



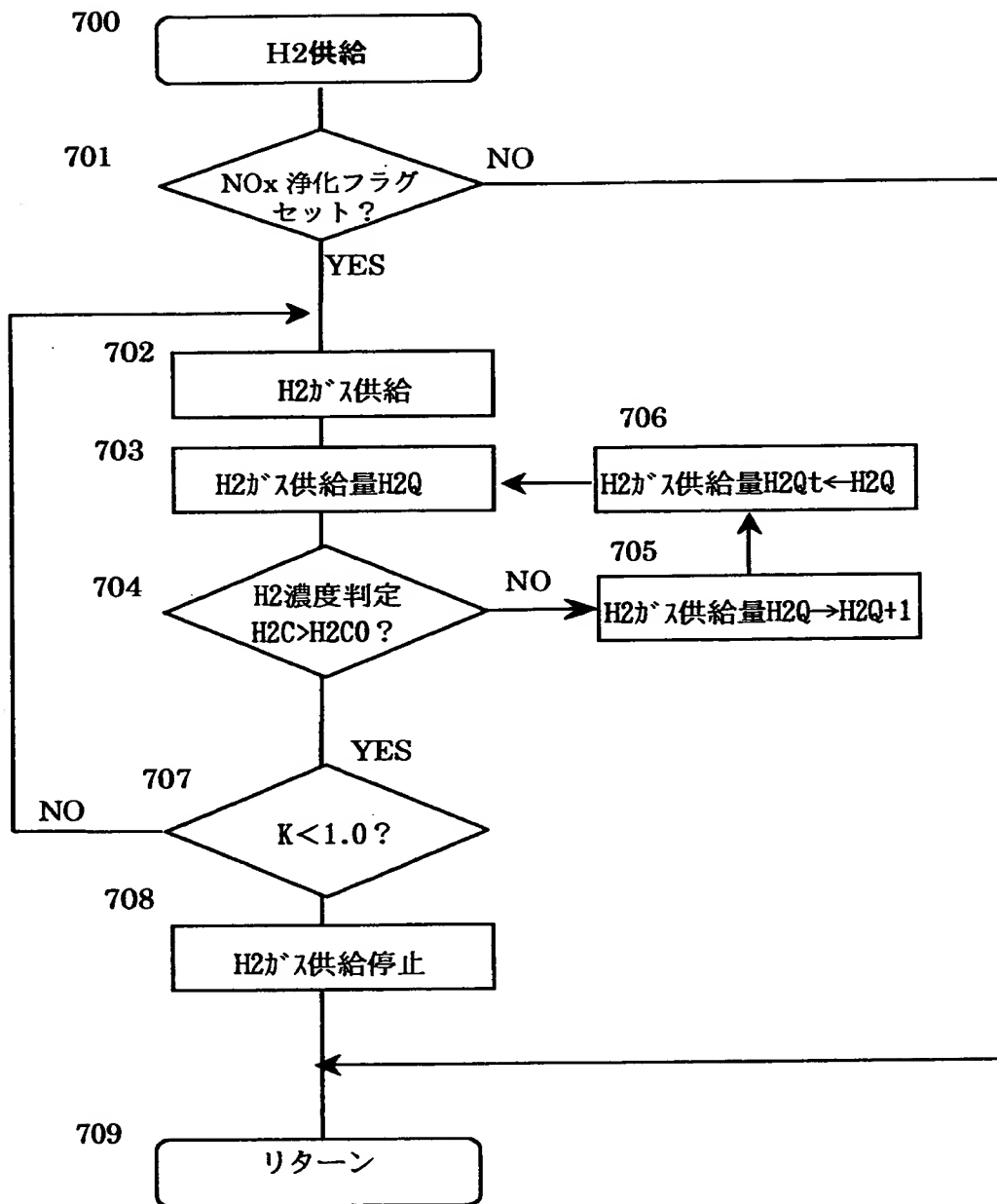
【図 22】



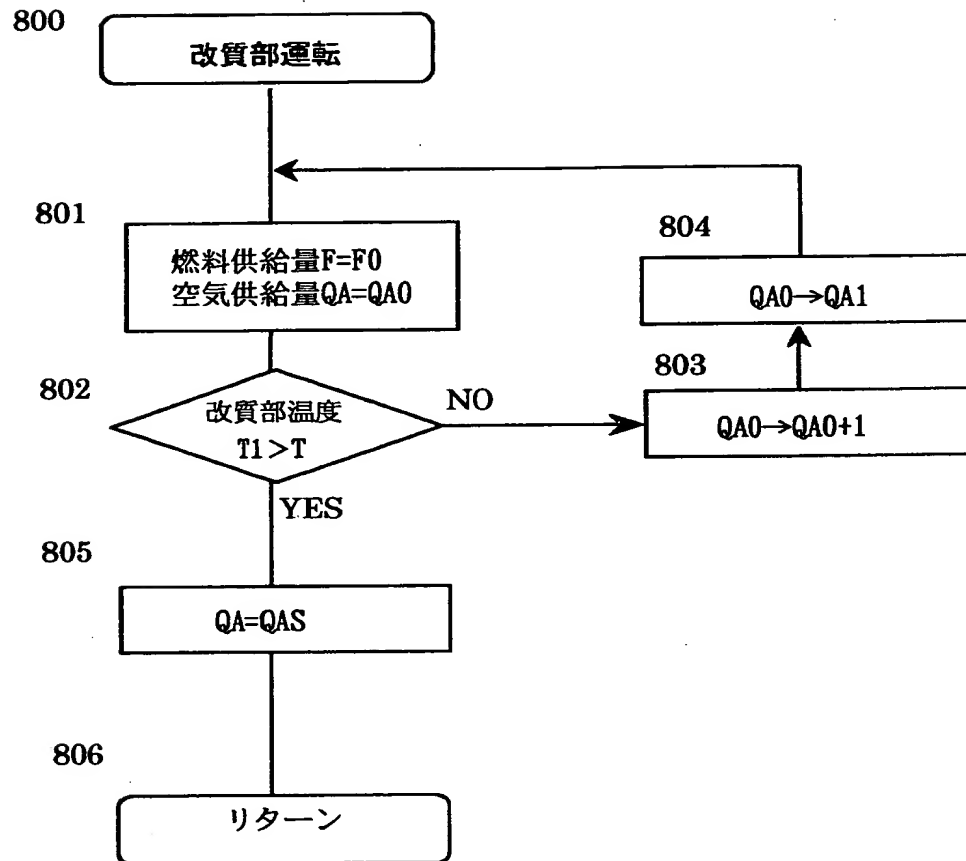
【図 23】



【図 2 4】



【図 2 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素過剰走行による燃費向上効果を十分に享有でき、未浄化のHC及びCOを著しく低減し、特に低温時の浄化率に優れ、始動直後から定常走行時まで高効率でNOxを浄化処理できる排気ガス浄化システムを提供すること。

【解決手段】 排気ガス流路に配置されたNOx浄化触媒の上流に、水素富化手段を配置して成る排気ガス浄化システムである。

NOx浄化触媒がNOx浄化する際、水素富化手段が富化を実行し、水素濃度 $[H_2]$ と全還元成分濃度 $[TR]$ が、次の①式及び②式： $[H_2/TR]_d > [H_2/TR]_u$ …① $[H_2/TR]_d \geq 0.3$ …②（式中の $[H_2/TR]_u$ は水素富化手段の富化実行前又は上流での水素濃度 $[H_2]_u$ と全還元成分濃度 $[TR]_u$ の比、 $[H_2/TR]_d$ はNOx浄化触媒の入口での水素濃度 $[H_2]_d$ と全還元成分濃度 $[TR]_d$ の比を示す）で表される関係を満足する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-298832
受付番号	50001264376
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成 12 年 10 月 4 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003997
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
【氏名又は名称】	日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】	100102141
【住所又は居所】	東京都新宿区三栄町 2 7 番地 三上ビル 2 階 的 場国際特許事務所
【氏名又は名称】	的場 基憲

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名 日産自動車株式会社